

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(*Mention Sciences*)

PAR

MICHEL DUCROS

1^{re} THÈSE

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
ÉTUDE DU COMPORTEMENT D'UNE SÉRIE HOMOLOGUE DE PHASES FIXES
CAS PARTICULIER DES ESTERS TARTRIQUES

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES HYDRURES DE BORE

Soutenues, le 9 mai 1962, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. CHAMPETIER	{	Président.
		SOUCHAY		Examineurs.
		CHARLOT		



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ
(*Mention Sciences*)

PAR

MICHEL DUCROS

1^{re} THÈSE

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
ÉTUDE DU COMPORTEMENT D'UNE SÉRIE HOMOLOGUE DE PHASES FIXES
CAS PARTICULIER DES ESTERS TARTRIQUES

2^e THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES HYDRURES DE BORE

Soutenues, le 9 mai 1962, devant la Commission d'Examen

Jury	{	MM. CHAMPETIER	}	<i>Président.</i>
		SOUCHAY		<i>Examineurs.</i>
		CHARLOT		

CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE
ÉTUDE DU COMPORTEMENT
D'UNE SÉRIE HOMOLOGUE DE PHASES FIXES
CAS PARTICULIER DES ESTERS TARTRIQUES



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543711_0050

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et algèbre supérieure.	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégral.
DE BROGLIE ...	T	Théories physiques.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	MALAVARD.....	T	Aviation (techn. aéronaut.).
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	NORMANT.....	T	Synthèse organique générale.
CHAUDRON.....	T	Chimie appliquée.	BENARD	T	Chimie minérale.
WYART	T	Minéralogie et cristal.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
TEISSIER	T	Zoologie.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).	SOULAIRAC....	T	Psychophysiologie.
AUGER	T	Physique quantique et relativité.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
MONNIER	T	Physiologie générale.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appl.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	KIRRMANN.....	T	Théories chimiques.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHADEFAUD....	T	Botanique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	M ^{lle} LE BRETON..	T	Physiologie de la nutri.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	SALEM	T	Mathématiques générales.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie.
COULOMB	T	Physique du globe.	DEVILLERS	T	Anatomie et histologie comp.
M ^{lle} COUSIN.....	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	EHRESMANN ...	T	Topologie algébrique.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
DRACH	T	Zoologie.	GLANGEAUD ..	T	Géographie phys. et géologie dynamique.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	GODEMENT.....	T	Mathématiques (M.P.C.).
EPHROSSI.....	T	Génétique.	PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
RIVIERE	T	Géologie (S.P.C.N.) et sédim.	ROCH	T	Géologie.
GAUTHERET ...	T	Biologie vég. (P.C.B.).	SCHATZMAN ...	T	Astrophysique.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	TERMIER	T	Paléontologie stratig.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
ARNULF	T	Optique appliquée.	LENNUIER	T	Physique (M.G.P.).
MORAND	T	Physique enseignement.	RIZET	T	Génétique (Orsay).
SOLEILLET.....	T	Physique (P.C.B.).	ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
FORTIER.....	T	Mécanique exp. des fluides.	M ^{me} TONNELAT ..	T	Physique théorique.
DANJON	T	Astronomie.	DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	SOUCHAY	T	Chimie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	AIGRAIN	T	Électrotechnique géné.
GALLIEN	T	Embryologie.	BRUSSET	T	Chimie systématique.
EICHHORN	T	Botanique.	M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	M ^{me} CHAIX	T	Chimie biologique.
M ^{lle} CAUCHOIS ..	T	Chimie physique.	M ^{me} HUREL-PY..	T	Biologie végétale (P.C.B.).
THELLIER	T	Physique du globe.	PIAUX	T	Chimie (M.P.C.).
L'HÉRITIER ...	T	Biologie générale (Orsay).	BRUN	T	Mécan. théorique des fluides.
GRIVET.....	T	Radio-électricité (Orsay).	LEDERER	T	Chimie biologique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	M ^{me} DUBREIL ..	T	Mathém. (agrégation).
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.	M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
QUELET	T	Chimie organique.	BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.	COTTE.....	T	Physique électricité.
CHAMPETIER ...	T	Chimie macromoléculaire.	DUBOIS J. E. ..	T	Chimie organique.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.	LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).
JUNG	T	Pétrographie.	MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.	OLMER	T	Énergétique générale.
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.	ROUAULT	T	Électricité (Orsay).
JACQUINOT ...	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).	GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.	BARCHIEWITZ ..	T	Chimie physique.
DESTOUCHES ..	T	Théories physiques.	BROSSEL.....	T	Physique atomique.
AMIEL	T	Chimie générale.	BUSER	T	Physiologie comparée.
HOCART	T	Minéralogie et cristallog.	CAMUS	T	Physiologie vég. (B.M.P.V.).
J. P. MATHIEU..	T	Physique (optique).	CASTAING	T	Physique (Orsay).
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).	CURIEN	T	Minéralog. et cristallog.
MAY	T	Zoologie (Orsay).	MOYSE	T	Physiologie végé. (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et topologie.	NOIROT	T	Évolution des êtres org.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.	PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay).
GUINIER.....	T	Physique des solides (Orsay).	POSSOMPES	T	Zoologie.
JOST	T	Physiologie comparée.	PULLMANN.....	T	Chimie théorique.
FORTET	T	Calcul des probabilités et physique mathématique.	TEILLAC	T	Physique nucl. et radio-activité.
			TONNELAT	T	Biologie physico-chim.
			VILLE	T	Économétrie.
			WILLEMART ...	T	Chimie (P.C.B.).
			DODE	T	Chimie (Orsay).

FREYMANN	T	Recherches physiques.	STOLKOWSKI ...	Physiologie générale.
GUINOCHEZ	T	Biol. vég. (S.P.C.N.) (Orsay).	ACHER	Chimie biol. (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.).	BAUDOIN	Biologie animale (P.C.B.).
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (S.P.C.N.).	BEAUMONT.....	Biologie animale (S.P.C.N.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.	BLAMONT	Géophysique ionosphère.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).	BOURREAU	Botanique.
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).	CURIE D.	Physique (M.G.P.).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).	DURAND-DELGA	Géologie.
DENY	T	Mathématiques gén. (Orsay).	FRÉON	T Chimie organique (Orsay).
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides.	HELLER	Physiologie végétale.
LUCAS G.	T	Géologie.	TORTRAT	Calcul des probabilités.
ALLARD	T	Chimie physique.	CAILLEUX	Géologie (S.P.C.N.).
BERTHELOT	T	Phys. fondamentale des hautes énergies (Orsay).	MAGNAN.....	T Physique (S.P.C.N.).
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'atmosphère.	DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appl. à la chim. théor. et à la phys. nucléaire.
M ^{me} ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.	M ^{lle} FOURCROY.	Biol. végétale (S.P.C.N.).
FRIEDEL		Physique des solides (Orsay).	M ^{me} CHOQUET-	
M. JULIA		Études des moléculaires naturelles complexes.	BRUHAT	T Méc. analytique et méc. céleste.
LENDER	T	Biol. animale (S.P.C.N.) (Orsay).	M ^{lle} VEIL	T Physiologie générale.
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments.	LWOFF	T Microbiologie.
M ^{lle} QUINTIN ..	T	Électrochimie.	SIESTRUNCK....	T Mécan. phys. et expérim.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.	LACOMBE	T Métallur. des métaux nucl.
BENOIT	T	Physiol. anim. (Orsay).	BROCHARD	T Physique (P.C.B.) (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.	CABANNES	T Mécanique générale.
CHARLOT	T	Chimie analytique.	LESIEUR.....	T Mathématiques (M.P.C.) (Orsay).
HAISSINSKY ...	T	Radiochimie.	MAZET	T Mécanique générale (Orsay).
LEMÉE	T	Physiol. vég. (B.M.P.V.) (Orsay).	CAIRE	Géographie phys. et géol. dynamique.
GUÉRIN	T	Chimie (M.P.C.) (Orsay).	COMOLET	Mécanique des fluides.
CHATELET M. ..		Chimie (P.C.B.).	CORABOEUF ...	Physiologie animale.
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).	DELLOUE	Physique de l'exosphère.
MATTLER	T	Physique (S.P.C.N.).	GORENFLOT ...	Botanique II (Orsay).
MICHEL L.		Phys. théor. des hautes énergies (Orsay).	HOUILLOIN	Biologie animale (P.C.B.).
BERGERARD ...		Zoologie (Orsay).	JULLIEN J.	Chimie (P.C.B.).
BERTEIN		Électronique (Orsay).	MALGRANGE ..	Tech. math. de la phys.
BOUSSIÈRES ..		Chimie des radio-éléments (Orsay).	OLIVIER	Antropologie.
M ^{me} COUTURE ..		Thermodynamique et méc. physique.	NOZERAN	T Botanique II (Orsay).
ELLENBERGER..		Géologie appli. sur le terrain.	BLANC-LAPIERRE ..	Physique (E.N.S.) (Orsay).
FRANC		Biol. animale (P.C.B.).	CHEVAUGEON ..	T Botanique (Orsay).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).	KAHANE.....	T Mathématiques (Orsay).
			SAMUEL	T Mathématiques (E.N.S.) féminines.
			KOURGANOFF ..	T Astronomie (Orsay).
			THIRY	T Mécanique céleste.

Secrétaire général R. POULLAIN.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ici toute ma reconnaissance à M. le Professeur CHOVIN. A ses côtés, pendant les années que j'ai passées au Service de Recherches Scientifiques du Laboratoire Municipal, j'ai acquis la pratique expérimentale tout en profitant de sa grande érudition. Étant à l'origine de mon travail, il en a suivi le développement et je me plais à le remercier tant pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués que pour la patience dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je remercie MM. les Professeurs CHAMPETIER et MOUREU de l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mes recherches.

Je me dois de remercier M. l'Ingénieur Général DE VALROGER, Directeur de l'École Nationale Supérieure de l'Aéronautique, qui a bien voulu mettre à ma disposition les installations et les locaux du Laboratoire de Chimie de son établissement, et qui m'a témoigné bienveillance et encouragement tout au long de ce travail.

Je prie M. l'Ingénieur Militaire en Chef de l'Air HAMARD de trouver ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à mes travaux.

Enfin je remercie tous ceux dont le labeur ou la compétence m'ont aidé : en particulier, mes collègues de l'École Nationale Supérieure de l'Aéronautique, M. DANLOUX-DUMESNILS, Chef du Laboratoire de Mécanique dont le service de calculatrices électroniques effectua la résolution des équations à partir des données expérimentales, et M. BETTEMBOTS, Chef du Laboratoire de Radiotechnique, qui voulut bien se charger de réaliser la partie électronique de l'appareillage.

A mon Maître,
M. le Professeur CHOVIN.

*En hommage de ma profonde
et respectueuse reconnaissance.*

A la mémoire de mon père.

A ma mère.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE PREMIER

1 Rappel de notions théoriques	5
1,1 Volume de rétention spécifique	6
1,2 Volume de rétention absolue par molécule gramme de phase fixe	9
1,3 Coefficient de partage	9
1,4 Adsorption à la surface du film de phase fixe	10
1,5 Indices de rétention	11
1,6 Coefficient d'activité à dilution infinie	13

CHAPITRE II

2 Appareillage et matières premières	16
2,1 Modes de détermination de grandeurs chromatographiques	16
2,2 Déterminations relatives	17
2,3 Détermination du volume de rétention spécifique des étalons ou détermi- nations absolues	18
2,4 Les phases	19
2,5 Les solutés	20

CHAPITRE III

3 Étude du comportement chromatographique de diverses séries de solutés sur la série homologue des esters tartriques considérés comme phases fixes.	22
3,1 Étude de l'influence de l'adsorption à la surface du film de phases fixes	22
3,2 Résultats des déterminations des grandeurs chromatographiques et applications au calcul de certaines grandeurs thermodynamiques	25
3,3 Influence de l'homologie des phases fixes sur la variation des grandeurs chromatographiques et thermodynamiques	42

CHAPITRE IV

	PAGES
4 Discussion des résultats	44
4,1 Volume de rétention spécifique	44
4,11 Variation en fonction de la température pour une phase fixe et un soluté donnés	44
4,12 Variation en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés pour une phase fixe et une température données	49
4,13 Variation en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes pour un soluté et une température donnés	49
4,2 Volume de rétention absolu par molécule gramme de phase fixe	53
4,21 Variation en fonction de la température pour une phase fixe et un soluté donnés	53
4,22 Variation en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés pour une température et une phase fixe données	53
4,23 Variation en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes pour une température et un soluté donnés	53
4,3 Coefficient de partage	54
4,4 Coefficient d'activité à dilution infinie	55
4,41 Variation en fonction de la température pour une phase fixe et un soluté donnés	55
4,42 Variation en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés pour une phase fixe et une température données.....	60
4,43 Variation en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes pour un soluté et une température donnés	61
4,5 Indices de rétention	63
4,51 Variation de l'indice de rétention en fonction de la température pour une phase et un soluté donnés	63
4,52 Variation de l'indice de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés pour une phase fixe et une température données	64
4,53 Variation de l'indice de rétention en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes pour un soluté et une température donnés	64
4,54 Relation entre l'indice de rétention et les points d'ébullition des solutés	65
4,6 Polarité des phases stationnaires	67
CONCLUSION	71
BIBLIOGRAPHIE	73

INTRODUCTION

Il y a quelques années, la chromatographie de partage en phase gazeuse enrichissait l'arsenal des méthodes physico-chimiques d'analyse d'un puissant moyen d'investigation. Bien que prévue théoriquement en 1941 par MARTIN et SYNGE [19], ce n'est qu'onze ans plus tard que MARTIN lui-même et un autre de ses collaborateurs, JAMES [12], publièrent leurs premiers résultats expérimentaux. Depuis lors le nombre sans cesse croissant des mémoires et ouvrages consacrés à cette technique, de même que celui des Congrès internationaux réunissant les spécialistes, prouvent tout l'intérêt que les chimistes lui portent.

La chromatographie en phase gazeuse diffère de l'ancien type de séparation chromatographique seulement par le fait que la phase mobile est non plus un liquide, mais un gaz. Il en résulte une certaine analogie dans les principes, analogie que l'on retrouve dans l'appareillage.

Le mélange à séparer est entraîné par un gaz inerte appelé gaz vecteur ou gaz porteur, l'ensemble échantillon-gaz vecteur représente la phase mobile. La colonne est constituée par un matériau (phase fixe) possédant des affinités variées pour les divers composants du mélange. La phase fixe peut être soit un adsorbant solide, la méthode est dite d'adsorption ou « gaz solide », soit un liquide à haut point d'ébullition, réparti à la surface des grains d'un support inerte, dans ce cas la méthode est dite de partage ou « gaz-liquide ». C'est cette variante qui est appliquée dans le présent travail.

En chromatographie de partage, la nature du liquide d'imprégnation est incontestablement un facteur essentiel pour l'obtention d'une séparation correcte des constituants d'un mélange donné. Si l'on considère deux constituants A et B d'un tel mélange, leur facilité de séparation n'est pas le reflet, comme pour une distillation fractionnée, du rapport $\frac{\pi_A^0}{\pi_B^0}$ des pressions de vapeur des liquides A et B purs. Il faut tenir compte des forces que les molécules des deux constituants subissent de la part des molécules de phase fixe.

Il est intéressant de noter l'analogie de fonctionnement d'une colonne de chromatographie en phase gazeuse et d'une colonne de distillation extractive. Dans cette dernière méthode on établit en tous points d'une colonne, par introduction permanente, en tête de celle-ci, une concentration élevée d'un solvant qui joue un rôle analogue à celui de la phase stationnaire en chromatographie. Le choix de cette phase est d'ailleurs guidé par des considérations de même nature que celui du solvant en distillation extractive : solubilité des solutés, polarité, etc.

Le nombre de composés utilisables comme liquide stationnaire (appelé aussi solvant) bien que très grand, n'est pas illimité car ils doivent satisfaire à certaines conditions qui ont été énoncées par KEULEMANS et KWANTES [14] et par ADLARD [1] et que l'on peut résumer de la façon suivante :

a) le liquide stationnaire doit être un bon solvant d'au moins un des constituants du mélange à séparer ;

b) il ne doit pas réagir irréversiblement avec les composés traversant la colonne ;

c) il doit être thermiquement stable à la température d'emploi ;

d) sa tension de vapeur doit être aussi faible que possible de façon qu'il ne soit pas entraîné par le gaz vecteur ;

e) sa viscosité doit être faible à la température d'emploi pour que l'équilibre entre la phase mobile et la phase fixe soit atteint aussi rapidement que possible.

Parmi les corps satisfaisant aux conditions précédentes, certains sont des individus chimiques à structure parfaitement définie et possédant des fonctions diverses : alcanes, hydrocarbures aromatiques, esters, nitriles.... D'autres sont des produits industriels généralement à poids moléculaire élevé, tels que des huiles de silicone, des huiles de paraffine, des polyéthylèneglycols, des polyesters..., pour lesquels il s'avère difficile d'exiger une qualité rigoureusement constante d'une fabrication à l'autre et, *a fortiori*, lorsqu'on est obligé de s'adresser à deux fournisseurs différents.

On conçoit qu'en présence de composés aux fonctions aussi diverses les interactions qui vont s'exercer entre les molécules du soluté et de la phase fixe dépendent de la nature chimique de celles-ci. Lors de son cheminement dans la colonne, le soluté se trouve toujours dans le solvant en solution diluée. Ainsi, pour s'échapper dans la phase vapeur, ses molécules doivent-elles avoir une énergie suffisante pour vaincre les forces d'attraction exercées par les molécules environnantes de la phase liquide. Ces forces de cohésion sont de trois types, les forces d'orientation de KEENSON, les forces de dispersion de LONDON et les forces d'induction de DEBYE. Chacune d'elles contribue à l'énergie totale, mais leur contribution relative peut différer considérablement selon les polarités respectives des solutés ou du solvant. Comme conséquence immédiate de ce qui précède, toute augmentation de la polarité du liquide stationnaire augmente le temps de rétention relatif des solutés polaires. Pour fixer les idées, choisissons deux solutés ayant sensiblement les mêmes points d'ébullition, par exemple le benzène ($E_{b_{760}} = 80,1^{\circ} \text{C}$) et le cyclohexane ($E_{b_{760}} = 81,4^{\circ} \text{C}$). Ces deux composés ne peuvent être séparés sur phase apolaire, tandis que dans les mêmes conditions la résolution est parfaitement réalisée sur phase polaire.

Dès les premiers travaux, les auteurs pressentirent l'importance primordiale de la nature de la phase fixe, et orientèrent de ce fait leurs recherches vers l'utilisation de solvants de plus en plus polaires. En possession d'un vaste éventail de phases fixes les auteurs étudièrent très largement le comportement chromatographique de nombreuses séries homologues de solutés, établissant ainsi les lois qui régissent la séparation de tels mélanges. Ces lois sont d'ailleurs d'un très grand intérêt dans la résolution des problèmes d'analyse qualitative.

En revanche on ne connaît pas à ce jour d'étude expérimentale systématique concernant une série homologue de phases fixes. Ayant à notre disposition un certain nombre d'esters normaux de l'acide tartrique droit, provenant d'une précédente étude, il nous a semblé intéressant d'utiliser ces composés comme phases stationnaires. En effet, d'une part, leurs caractéristiques physiques satisfont les conditions que nous avons rappelées précédemment et, d'autre part, la présence de deux fonctions hydroxyles permet d'espérer la création de liaisons hydrogène avec certains solutés. De plus, l'allongement progressif de la chaîne hydrocarbonée diminue progressivement la polarité de la molécule.

La volatilité des premiers termes et le point de fusion trop élevé des homologues supérieurs limitèrent notre choix aux tartrates de di n-butyle, di n-amyle, di n-hexyle, di n-heptyle.

En dehors des applications analytiques dont il a été donné un aperçu précédemment, la chromatographie en phase gazeuse s'est révélée une méthode particulièrement appropriée pour l'étude des propriétés physico-chimiques des systèmes gaz-liquide en équilibre, et principalement des interactions qui règlent les rapports respectifs des constituants dans les deux phases. Les résultats de mesures peuvent se concrétiser en données thermodynamiques, coefficients de partage, coefficients d'activité par exemple. Nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de l'homologie des phases fixes sur la variation de certaines grandeurs chromatographiques et thermodynamiques, ceci à diverses températures. Enfin, nous avons vu plus haut l'importance de la nature des solutés sur leur comportement chromatographique ; dans le but d'avoir une vue d'ensemble du phénomène nous avons choisi ceux-ci parmi les grandes fonctions de la chimie organique et, pour chacune des fonctions, ces solutés se trouvent eux-mêmes groupés en séries homologues.

1 RAPPEL DE QUELQUES NOTIONS THÉORIQUES RELATIVES A LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Avant de commencer l'exposé de notre travail il est indispensable de donner la liste des symboles que nous utiliserons et leurs définitions. Nous avons retenu la terminologie et les notations proposées en 1959 par la Sous-Commission « Chromatographie en phase gazeuse » du Groupement pour l'Avancement des Méthodes Spectrographiques (G.A.M.S.) à la Section de Chimie Analytique de l'Union Internationale de Chimie pure et appliquée [4], [5], en tenant compte des modifications qui ont pu être apportées depuis cette date.

A_f : surface du film de phase fixe pour toute la colonne.

a_f : surface du film de phase fixe répartie sur l'unité de masse de remplissage.

C_f : concentration de soluté par unité de volume de phase fixe.

C_m : concentration de soluté par unité de volume de phase mobile.

D_s : débit de gaz vecteur à la sortie de la colonne rapporté aux conditions de température et de pression qui règnent à cet endroit.

d_R : distance de rétention, comptée sur l'enregistrement à partir du temps : $t = 0$.

d_M : distance de rétention « de l'air ».

$d'_R = d_R - d_M$: distance de rétention réduite comptée à partir du pic de l'air.

$\Delta H_{v \rightarrow s}^0$: enthalpie molaire de dissolution d'un soluté, pris à l'état de vapeur, dans une quantité infinie de solvant.

$\Delta H_{l \rightarrow v}^0$: enthalpie molaire de vaporisation.

$\Delta H_{l \rightarrow s}^0$: enthalpie molaire de dissolution d'un soluté, pris à l'état liquide, dans une quantité infinie de solvant.

I : indice de rétention de KOVÁTS.

j : facteur de correction de perte de charge, de JAMES et MARTIN :

$$j = \frac{3 \left[\left(\frac{P_e}{P_s} \right)^2 - 1 \right]}{2 \left[\left(\frac{P_e}{P_s} \right)^3 - 1 \right]}.$$

- K : coefficient de partage apparent.
 K_s : coefficient de partage réel.
 K_a : coefficient d'adsorption au niveau de la surface du film de phase fixe.
 M_f : masse moléculaire de la phase fixe.
 m_b : masse de support inerte (brique) présente dans la colonne.
 m_f : masse de phase fixe présente dans la colonne.
 $m_f + m_b$: masse de « remplissage » présente dans la colonne.
 N_f : nombre de molécules de phase fixe par unité de volume de celle-ci à l'état liquide.
 p_d : pression dans le débitmètre.
 p_e : pression régnant à l'entrée de la colonne.
 p_s : pression régnant à la sortie de la colonne.
 T_c : température de colonne en °K.
 u_p : vitesse de déroulement du papier de l'enregistreur.
 V_f : volume total de phase fixe présent dans la colonne.
 v_f : volume de phase fixe par gramme de remplissage.
 V_g : volume de rétention spécifique (par gramme de phase fixe), ramené à 0° C.
 V_M : volume de rétention « de l'air ».
 V_{mol} : volume de rétention absolu par molécule gramme de phase stationnaire, à la température T_c .
 V_N : volume de rétention absolu.
 V_R : volume de rétention.
 V'_R : volume de rétention réduit.
 V^0_R : volume de rétention limite.
 $V^0_{R_g}$: volume de rétention absolu par gramme de remplissage (phase + support).
 z_i : nombre d'atomes de carbone des solutés.
 z_f : nombre d'atomes de carbone des phases fixes.
 γ^0_π : coefficient d'activité à dilution infinie.
 ρ_f : densité de la phase fixe à la température de fonctionnement de la colonne.
 θ_c : température de la colonne en °C.

Certaines des grandeurs ci-dessus sont portées sur l'enregistrement type de la figure 1.

1,1

VOLUME DE RÉTENTION SPÉCIFIQUE (V_g)

La grandeur directement exploitable sur l'enregistrement d'une expérience de chromatographie en phase gazeuse est la distance d_R entre le top de départ, au moment de l'injection, et le sommet d'un pic correspondant au passage du maximum de concentration d'un soluté dans le détecteur. La connaissance de la vitesse du déroulement du papier u_p de l'enregistreur d'une part, et celle du débit du gaz vecteur D_s , à la sortie

de la colonne d'autre part, permet aisément de transformer la distance précédente en un volume de gaz vecteur V_R appelé volume de rétention.

$$(I) \quad V_R = D_s \cdot \frac{d_R}{u_p}$$

Pendant leur séjour dans la colonne, par suite des phénomènes de dissolution et d'évaporation successifs, les molécules des divers solutés passent un grand nombre de fois de la phase mobile à la phase fixe et vice versa. Le temps total de rétention est donc la somme de deux termes : l'un correspond au séjour dans les volumes morts qui comprennent, outre le volume de la phase gazeuse et des canalisations, celui du

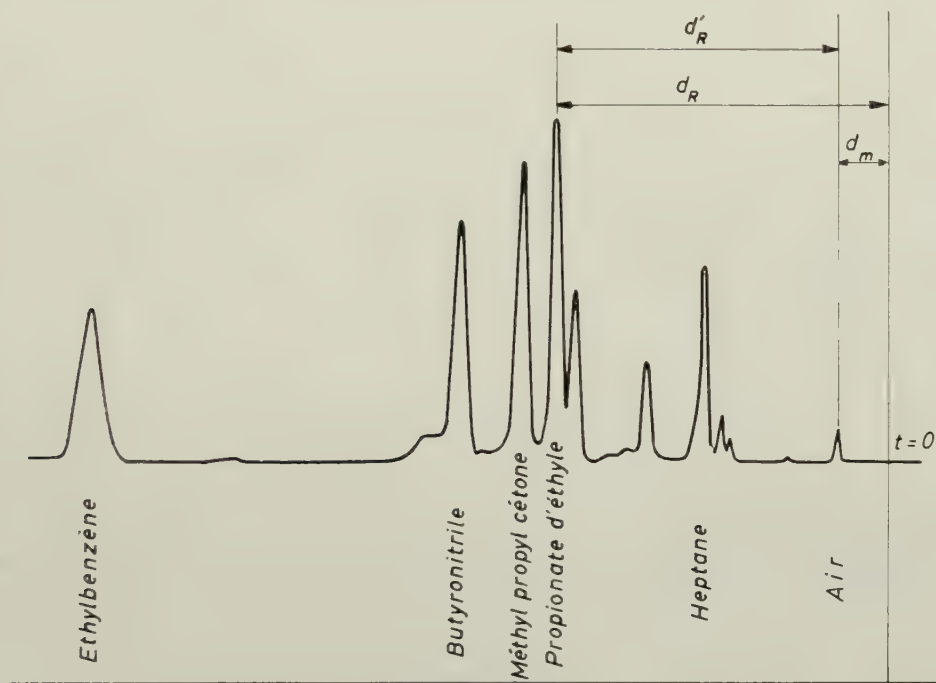


Fig. 1. — Enregistrement type obtenu à partir d'un mélange synthétique des étalons de série (voir p. 16). A titre d'exemple certaines grandeurs sont portées pour le pic du propionate d'éthyle

détecteur et de la chambre de vaporisation, l'autre correspond au temps pendant lequel le soluté séjourne dans la phase stationnaire. Seul ce dernier doit être pris en considération puisqu'il caractérise la période de travail efficace de la colonne.

En conséquence, la valeur V_R définie précédemment est corrigée d'une certaine valeur V_M , obtenue en injectant simultanément avec les solutés une faible quantité d'un gaz pratiquement insoluble dans la phase fixe ; l'air est couramment utilisé. On établit ainsi un « volume de rétention réduit », V'_R tel que :

$$(II) \quad V'_R = V_R - V_M = D_s \frac{(d_R - d_M)}{u_p} = \frac{D_s d'_R}{u_p}$$

Or, V'_R n'est pas encore une véritable constante chromatographique. Par suite de l'établissement d'un gradient de pression dû à la compressibilité de la phase mobile,

cette grandeur dépend des pressions régnant à l'entrée et à la sortie de la colonne. JAMES et MARTIN [3], [6], dans une première théorie du phénomène, ont explicité un facteur de correction j :

$$j = \frac{3 \left(\frac{p_e}{p_s} \right)^2 - 1}{2 \left(\frac{p_e}{p_s} \right)^3 - 1},$$

relatif aux pertes de charge dans la colonne, tel que selon LITTLEWOOD, PHILLIPS et PRICE [7] le produit de j par le volume de rétention réduit V'_r conduit à une nouvelle grandeur, le volume de rétention absolu V_N , qui, lui, est indépendant des pressions d'entrée et de sortie :

$$(III) \quad V_N = j \cdot V'_r.$$

Cependant le volume de rétention absolu dépend encore de la quantité de phase fixe et de la température. On doit à la même équipe anglaise [7] le mérite d'avoir introduit le volume de rétention spécifique V_g , lequel, pour des raisons de développement thermodynamique ultérieur, a été ramené, par ces auteurs, à 0° C.

$$(IV) \quad V_g = \frac{V_N}{m_f} \cdot \frac{273}{T_c}.$$

V_g ne dépend plus que de la température, par V_N et par $\frac{1}{T_c}$.

Le volume de rétention spécifique est donc, ramené à 0° C, le volume de gaz vecteur qui a circulé dans une colonne idéale (volume mort nul et sans gradient de pression) renfermant un gramme de phase fixe, entre l'injection de la substance en tête de colonne et l'apparition, à la sortie de celle-ci, du maximum de concentration. Cette grandeur douée de propriétés remarquables fut, jusqu'à ces derniers temps, considérée comme caractéristique du couple soluté/phase fixe à une température donnée. Nous verrons ultérieurement (p. 10) les réserves qu'il convient de faire et les précautions dont il faut s'entourer avant d'exploiter les résultats expérimentaux.

Deux propriétés de V_g méritent une attention particulière en raison des applications auxquelles elles conduisent. En ce qui concerne la première, LITTLEWOOD, PHILLIPS et PRICE remarquèrent que le logarithme décimal du volume de rétention spécifique varie linéairement avec l'inverse de la température absolue de la colonne :

$$(V) \quad \text{Log}_{10} V_g = A + \frac{B}{T_c}.$$

La théorie montre qu'on peut relier le coefficient B de l'équation (V) à l'enthalpie molaire $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$ de dissolution du soluté, pris à l'état de vapeur, dans une quantité infinie de phase fixe.

On entrevoit alors la possibilité qu'offre la chromatographie en phase gazeuse de déterminer certaines grandeurs thermodynamiques qu'il est souvent difficile d'atteindre par les méthodes classiques. Cependant les approximations que comporte cette équation limitent son emploi à un intervalle relativement restreint de températures.

En toute rigueur on se doit d'utiliser la relation (VI) plus précise et valable dans un domaine plus étendu de températures :

$$(VI) \quad \text{Log}_{10} V_g = A' + \frac{B'}{t_c + C'}$$

Dans ce cas la linéarité de $\log_{10} V_g$ se retrouve en fonction de $\frac{1}{(t_c + C')}$ avec $C' \neq 273$. Remarquons que cette expression est analogue à celle établie par ANTOINE pour la variation de la tension de vapeur d'un composé en fonction de la température (voir p. 21).

La seconde propriété fort intéressante du volume de rétention spécifique est sa variation en fonction du nombre d'atomes de carbone d'une série homologue de solutés. Dans une telle série, quelle que soit la phase utilisée, les composants s'éluent selon l'ordre des points d'ébullition croissants, c'est-à-dire en fonction de leur masse moléculaire. On constate alors que le logarithme du volume de rétention spécifique varie linéairement avec le nombre z_i d'atomes de carbone des solutés, mis à part les premiers termes toujours aberrants. Il est aisé d'entrevoir tout le parti que les analystes peuvent tirer de cette propriété lors du dépouillement d'un chromatogramme complexe. Comme nous l'indiquerons ultérieurement (p. 11), cette fonction a servi de base à l'introduction des « indices de rétention » de KOVÁTS.

1.2 VOLUME DE RÉTENTION ABSOLU PAR MOLÉCULE GRAMME DE PHASE FIXE (V_{mol})

Lorsque l'on peut disposer, comme c'est le cas dans ce travail, de phases fixes ayant une constitution chimique exactement définie, il est possible de calculer une autre grandeur présentant quelques analogies avec le volume de rétention spécifique. C'est le volume de rétention absolu par molécule gramme de phase fixe [8] :

$$V_{\text{mol}} = \frac{V_s}{N_f V_f} = V_g M_f \frac{T_c}{273}$$

expression dans laquelle N_f , M_f et V_f sont respectivement le nombre de molécules de phase fixe par unité de volume de celle-ci à l'état liquide, la masse moléculaire et le volume total de la phase fixe présente dans la colonne.

1,3 COEFFICIENT DE PARTAGE (K)

Nous avons vu que le principe des séparations par chromatographie gazeuse repose sur la distribution des solutés entre la phase fixe et la phase mobile, ceci tout au long de leur cheminement dans la colonne. A l'équilibre, la concentration d'un soluté dans la phase fixe (C_f) et sa concentration dans la phase mobile (C_m) sont liées par l'expression thermodynamique définissant le coefficient de partage réel K_s (1) :

$$(VIII) \quad K_s = \frac{C_f}{C_m}$$

(1) Il a été conservé ici la notation de R. L. MARTIN (voir p. 10) où l'indice s est l'initiale de « solution ».

On remarque donc que ce coefficient règle les échanges entre les deux phases, et de ce fait détermine l'ordre de sortie des solutés. La théorie montre en effet que, si aucun phénomène parasite n'intervient, K_s est lié au volume de rétention absolu par l'expression ;

$$(IX) \quad V_N = K_s V_f,$$

mais fréquemment des phénomènes d'adsorption d'une part sur le support, d'autre part sur le film de phase fixe, interfèrent avec le phénomène de dissolution. Le rapport $\frac{V_N}{V_f}$ définit donc en réalité dans le cas le plus général un coefficient de partage apparent K . On verra ultérieurement (p. 22) comment ces deux coefficients sont liés entre eux.

Expérimentalement, on peut, après avoir explicité V_N en fonction de V_g , tirer le coefficient de partage apparent de l'équation (IX) ;

$$(X) \quad K = V_g \frac{m_f}{V_f} \cdot \frac{T_c}{273},$$

ou mieux :

$$(XI) \quad K = V_g \cdot \rho_f \cdot \frac{T_c}{273},$$

dans laquelle ρ_f représente la densité de la phase fixe à la température considérée.

(1,4) **ADSORPTION SUR LA SURFACE DU FILM DE PHASE STATIONNAIRE**

Le volume de rétention spécifique V_g , tel qu'il est défini page 8, était considéré jusqu'alors comme une constante caractéristique d'un couple soluté/phase fixe à une température donnée ; mais récemment R. L. MARTIN [18] mettait en évidence une adsorption des solutés à la surface du film de phase stationnaire.

Si l'on considère les micropores d'un grain du support inerte, on conçoit que la surface du liquide d'imprégnation soit une fonction de la quantité de matière déposée et, comme il fallait s'y attendre, il a été trouvé que cette surface diminue lorsque le pourcentage de phase fixe augmente. Dans son étude, R. L. MARTIN montre que l'adsorption sur le support, signalée antérieurement, ne peut suffire à justifier les modifications qui interviennent dans l'ordre d'élution des solutés en fonction de la quantité de phase fixe. Pour rendre compte du phénomène observé l'auteur est amené à ajouter un terme correctif à l'équation (IX) qu'il doit d'ailleurs modifier, faisant apparaître ainsi une nouvelle grandeur, le volume de rétention absolu par gramme de remplissage, défini par l'équation (XII). Le remplissage est la somme de la masse de phase fixe (m_f) et de la masse de support inerte (m_b) présentes dans la colonne :

$$(XII) \quad V_{R_g}^0 = K_s \cdot v_f + K_a \cdot a_f.$$

Dans cette équation, K_s est le coefficient de partage réel et v_f le volume de phase fixe par gramme de remplissage ; K_a est une constante de proportionnalité qui n'a pas

la dimension de K_s et dont la valeur dépend de la tendance qu'a un soluté à être adsorbé à la surface du liquide, et enfin a_f représente la surface du liquide réparti sur un gramme de remplissage.

L'équation (XII) permet de comprendre les inversions dans l'ordre de sortie des solutés lorsque la quantité de phase fixe varie par rapport au support. Le premier terme ($K_s v_f$) correspondant au phénomène de solubilité croît avec le pourcentage de phase, alors que le second ($K_a a_f$), représentant l'adsorption, décroît. Il en résulte que le volume de rétention par gramme de remplissage qui est la somme de ces deux termes, a une variation en fonction de la quantité de phase liquide, qui dépend de leur importance relative.

Il ressort du travail de R. L. MARTIN que l'incidence du phénomène d'adsorption à la surface du film de phase fixe est d'autant plus marquée pour un soluté donné, que la phase est plus polaire. En revanche, pour une phase apolaire, c'est l'adsorption sur le support inerte lui-même qui intervient et qui, alors, suffit à expliquer les variations des volumes de rétention pour différents taux d'imprégnation.

En conclusion, il convient donc d'attirer l'attention sur le fait que les coefficients de partage, les coefficients d'activité, etc., déterminés par chromatographie en phase gazeuse, risquent d'être entachés d'erreur si on ne les corrige pas de la part qui revient aux adsorptions parasites. Le coefficient de partage, défini par la relation (X), n'est donc qu'un coefficient de partage apparent : ainsi se trouvent justifiées les restrictions faites lors de l'introduction de cette grandeur (p. 10).

1,5

INDICE DE RÉTENTION (I)

Bien qu'introduite en 1958 par KOVÁTS [12], ce n'est que récemment que cette notion reçut des développements importants dont le plus caractéristique est l'aide qu'elle apporte à la résolution de certains problèmes structuraux en chimie organique, ouvrant de ce fait un nouveau domaine d'applications, assez inattendu, à la chromatographie en phase gazeuse.

KOVÁTS part du fait bien connu que, pour une température et une phase données, si l'on porte graphiquement la variation du logarithme des volumes de rétention spécifique en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone d'une série homologue de solutés (mis à part les premiers termes toujours aberrants) les points représentatifs se placent sur une droite. On peut écrire :

$$(XIII) \quad \log_{10} V_{g_z} = p' + q' z,$$

expression dans laquelle p' et q' sont des constantes qui ne dépendent que de la température et de la phase stationnaire. En explicitant z de l'équation (XIII) il vient ;

$$(XIV) \quad z = p + q \log_{10} V_{g_z}.$$

L'auteur pose alors par définition :

1° pour toutes les températures et toutes les phases, l'indice de rétention des paraffines normales est donné par l'équation :

$$(XV) \quad I_z = 100 z = 100 p + 100 q \log_{10} V_{g_z}$$

où V_{g_z} est le volume de rétention spécifique de la paraffine normale à z atomes de carbone :

2° pour calculer les coefficients p et q on peut appliquer la relation (XV) à une deuxième paraffine distincte de la précédente :

$$(XV \text{ bis}) \quad I_{z+n} = 100 (z + n) = 100 p + 100 q \log_{10} V_{g_{z+n}};$$

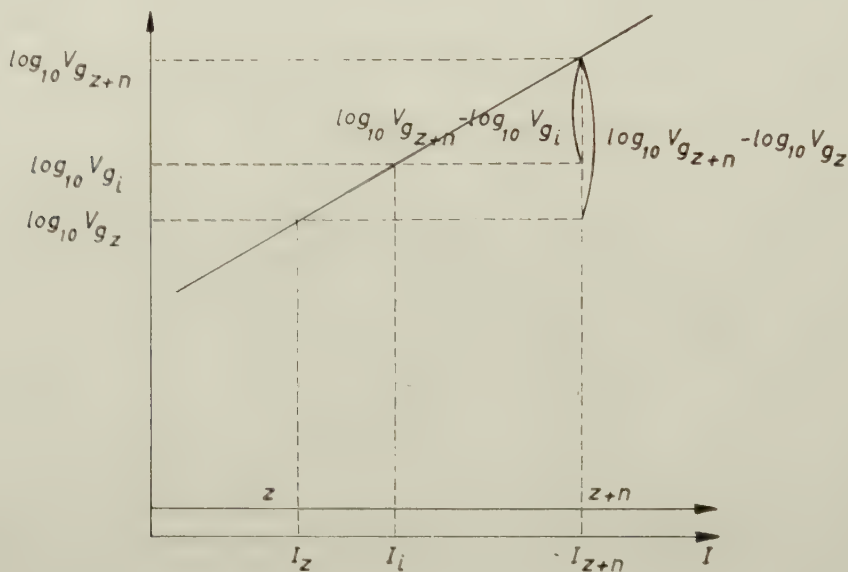


Fig. 2. — Définition des indices de rétention par rapport aux paraffines normales

3° pour tout soluté quelconque, ayant dans les conditions de température et de phase, où ont été chromatographiées les paraffines normales, l'indice de rétention sera, par définition, donné par :

$$(XV \text{ ter}) \quad I_{z_i} = 100 p + 100 q \log_{10} V_{g_{z_i}},$$

tous calculs faits il vient :

$$(XVI) \quad I_{z_i} = 100 z + 100 n \frac{\log_{10} V_{g_i} - \log_{10} V_{g_z}}{\log_{10} V_{g_{z+n}} - \log_{10} V_{g_z}}.$$

Tout ceci peut se voir aisément (*fig. 2*) sur une représentation de la fonction $\log_{10} V_g = f(z)$ où la droite des paraffines normales a été tracée, et où la similitude des triangles-rectangles permet de retrouver la formule (XVI).

En raison des incertitudes que peut apporter la courbure de la fonction $\log_{10} V_{g_z} = f(z)$ pour les premiers termes d'une série homologique, Kováts impose dans sa définition des indices d'utiliser les paraffines normales à nombre pair d'atomes de carbone se suivant. Il est bien évident que dès que la courbure s'annule cette restriction peut être levée et la parité de z et de n n'intervient plus.

Quelques-unes des propriétés remarquables des indices entrant dans le cadre de cette étude seront développées au chapitre III.

1,6 COEFFICIENT D'ACTIVITÉ A DILUTION INFINIE (γ_π^0)

Au point de vue thermodynamique il est souvent intéressant de connaître les coefficients d'activité des constituants d'un mélange ; cette notion joue en effet un rôle

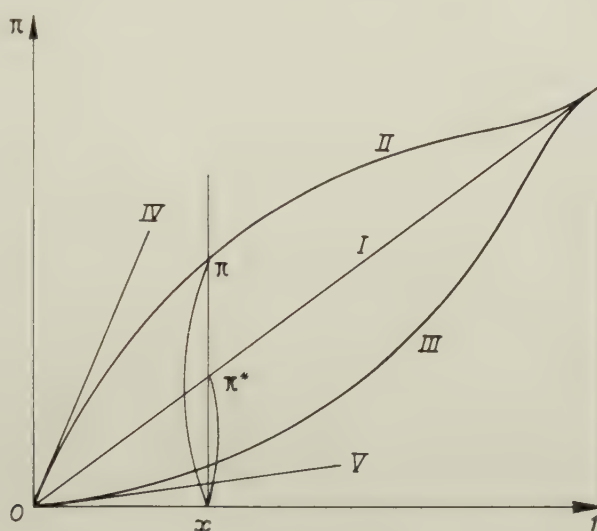


Fig. 3. — Relation entre la pression de vapeur partielle d'un constituant d'une solution liquide et sa fraction molaire dans la solution

I. Solution idéale. Loi de RAOULT.
II et III. Solution non idéale.
IV et V. Solution non idéale. Loi de HENRY.

important dans les théories modernes des solutions. Divers auteurs [11], [13], [14], [15] ont montré que les coefficients d'activité déterminés par chromatographie en phase gazeuse s'accordent assez bien avec les valeurs obtenues par d'autres voies.

En accord avec la loi de RAOULT, la pression de vapeur partielle π^* d'un constituant d'une solution liquide idéale est donné par le produit de sa fraction molaire, x , dans le liquide et de sa pression de vapeur à l'état pur :

$$(XVII) \quad \pi^* = x \cdot \pi^0.$$

La pression partielle d'un constituant est donc une fonction linéaire de sa concentration molaire dans le liquide comme le montre la droite I de la figure 3.

Mais en chromatographie gaz-liquide il y a toujours une grande différence entre les molécules de solutés et de phase fixe : différence qui peut être due aux écarts

dimensionnels des molécules et aux écarts de polarité, souvent les deux phénomènes se trouvent conjugués dans une même expérience. En conséquence, ce n'est que très rarement que la phase fixe et le soluté constituent une solution idéale. Les écarts à l'idéalité peuvent être négatifs ou positifs selon que la pression de vapeur partielle du soluté est plus grande ou plus petite qu'elle ne le serait (π^*) si elle obéissait à la loi de RAOULT (courbes II et III de la *fig. 3*). On doit alors introduire un coefficient, γ_π , appelé coefficient d'activité, tel que :

$$(XVIII) \quad \pi = \gamma_\pi \cdot \pi^* = \gamma_\pi \cdot x \cdot \pi^0.$$

L'étude des solutions non idéales, toujours complexes dans le cas le plus général, se simplifie en chromatographie en phase gazeuse : en effet, les conditions sont telles que les molécules de soluté se trouvent très diluées dans les phases fixe et mobile, ce qui permet d'appliquer la loi de HENRY à l'équilibre soluté/phase liquide (droites IV et V de la *fig. 3*). En conséquence, le coefficient d'activité γ_π tend vers une valeur limite constante γ_π^0 qui est le coefficient d'activité à dilution infinie ⁽¹⁾.

L'équation (XVIII) devient alors :

$$(XIX) \quad \pi = \gamma_\pi^0 \cdot x \cdot \pi^0.$$

PIEROTTI, DEAL, DERR et PORTER [24] se sont servi de cette relation pour expliciter K_s : la concentration molaire du soluté dans la phase gazeuse peut être obtenue en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$(XXI) \quad C_m = \frac{\pi}{RT}.$$

Par ailleurs, la concentration molaire du même soluté dans la phase fixe est donnée par :

$$(XXII) \quad C_f = x \cdot N_f,$$

dans laquelle N_f est le nombre de molécules que celle-ci renferme par unité de volume.

En tenant compte de la relation (VIII) définissant le coefficient de partage il vient :

$$(XXIII) \quad K_s = \frac{C_f}{C_m} = \frac{N_f RT}{\pi} = \frac{N_f RT}{\gamma_\pi^0 \pi^0}.$$

Nous avons pu en tirer une nouvelle expression de γ_π^0 en égalant les relations (X) et (XXIII) et en explicitant N_f :

$$(XXIV) \quad N_f = \frac{m_f}{M_f V_f}.$$

(1) Un raisonnement, sensiblement différent de celui qui précède, permet de définir un autre coefficient d'activité qui est donné par une formule analogue à (XIX) dans sa forme :

$$(XX) \quad f = \gamma_f^0 \cdot x \cdot f^0,$$

dans laquelle f et f^0 sont respectivement la fugacité du soluté dans la phase gazeuse en équilibre avec la solution et la fugacité du soluté dans sa propre phase gazeuse en équilibre avec le liquide pur. La valeur numérique de γ_f^0 diffère généralement de celle de γ_π^0 [20].

Il vient, tous calculs faits, et en supposant qu'aucun phénomène parasite d'adsorption n'intervienne :

$$(XXV) \quad \gamma_{\pi}^0 = \frac{273 R}{M_f \cdot V_g} \cdot \pi^0$$

Cette relation (XXV) se prête plus aisément à l'étude du coefficient d'activité à dilution infinie que l'équation (XXIV) généralement utilisée par les auteurs. L'étude de la variation de ce coefficient en fonction :

a) de la température ;

b) du nombre d'atomes de carbone de la phase fixe ;

c) du nombre d'atomes de carbone des solutés,

sera développée dans le chapitre III.

Alors que jusqu'à maintenant l'estimation des coefficients d'activité à dilution infinie ne pouvait être entreprise qu'en extrapolant les résultats de mesures effectuées dans un domaine de concentrations finies, la chromatographie en phase gazeuse s'est révélée une technique grâce à laquelle ces coefficients peuvent être déterminés d'une manière simple et avec une bonne précision.

2 APPAREILLAGE ET MATIÈRES PREMIÈRES

2,1

MODES DE DÉTERMINATION DES GRANDEURS CHROMATOGRAPHIQUES

On remarque dans le chapitre précédent la position clé qu'occupe le volume de rétention spécifique. Celui-ci en effet permet d'atteindre la plupart des grandeurs chromatographiques et thermodynamiques justiciables de la méthode. C'est donc sur la détermination précise de cette grandeur qu'a porté la première partie de notre travail expérimental.

Pour ce faire, deux modes opératoires peuvent être envisagés :

1° on détermine V_g à partir du chromatogramme obtenu après injection d'un mélange contenant une série homologue de solutés. Il est évidemment conseillé de renouveler trois à quatre fois l'introduction et de retenir, pour les calculs ultérieurs, la moyenne des déterminations. Mais alors il devient capital, entre deux expériences, de s'assurer que ni la température de la colonne ni le débit de gaz vecteur n'ont varié. Par ailleurs, ne possédant aucun renseignement sur la volatilité des esters tartriques utilisés comme phases stationnaires, il est indispensable, après chaque essai, de s'assurer que celle-ci ne s'est pas trouvée entraînée hors de la colonne.

On conçoit qu'en raison du grand nombre de solutés que nous nous proposons d'étudier ce mode opératoire s'avérerait assez laborieux;

2° dans une série homologue de solutés (i) choisissons l'un d'entre eux, si possible le terme central de la série, que nous utiliserons comme étalon interne (e). Appelons respectivement d'_{r_i} et d'_{r_e} les distances de rétention réduites d'un soluté i et de l'étalon interne e , pris tous les deux dans une même série homologue ; on remarque que les équations (II), (III) et (IV) permettent d'écrire l'égalité :

$$\frac{d'_{r_i}}{d'_{r_e}} = \frac{V_{g_i}}{V_{g_e}}.$$

Il suffit donc de déterminer avec exactitude uniquement V_{g_e} pour que, possédant par ailleurs la valeur du rapport $\frac{d'_{r_i}}{d'_{r_e}}$ le volume de rétention spécifique d'un soluté quelconque de la série puisse être aisément calculé.

Cette méthode possède sur la précédente les avantages suivants :

— il n'est pas nécessaire pour les déterminations relatives $\frac{d'_{R_i}}{d'_{R_e}}$ de connaître la valeur du débit de gaz vecteur, il suffit que celui-ci reste constant au cours d'une expérience ;

— le poids de phase stationnaire n'intervenant pas dans le rapport $\frac{d'_{R_i}}{d'_{R_e}}$ il n'y a pas lieu de se soucier de l'entraînement éventuel de celle-ci par le gaz vecteur ;

— on montre que la précision des mesures relatives est supérieure à celle des déterminations absolues ($\pm 1\%$ contre $\pm 5\%$) ;

— enfin, les seuls volumes de rétention spécifiques qu'il reste nécessaire de déterminer avec précision sont ceux des étalons ; pour cela il faut naturellement s'entourer de toutes les précautions rappelées au paragraphe précédent. Ces mesures portent alors sur un nombre restreint de composés, d'où un gain de temps appréciable.

Pour ces diverses raisons il nous a paru préférable de nous adresser à ce mode opératoire.

2,2

DÉTERMINATIONS RELATIVES

A une température choisie, on injecte un échantillon du mélange constitué par une série de solutés homologues et les valeurs retenues résultent de la moyenne des rapports $\frac{d'_{R_i}}{d'_{R_e}}$ fournis par quatre ou cinq injections. Nous choisissons la moyenne des rapports plutôt que le rapport des moyennes, ceci pour réduire au maximum l'incidence des variations de débit entre deux injections successives. De plus, afin de minimiser les erreurs expérimentales et d'écarter les valeurs aberrantes qui pourraient être obtenues, nous avons tracé pour chaque soluté et sur chacune des phases la variation de la fonction $\frac{d'_{R_i}}{d'_{R_e}} = f(T_c)$. Cette courbe permet d'apporter une correction éventuelle à certains points.

Pour ces déterminations, l'appareil utilisé, construit par nos soins, possède les caractéristiques suivantes :

- longueur de colonne 3 m (tube de cuivre) ;
- diamètre intérieur de la colonne. 6 mm ;
- support inerte brique réfractaire, John Manville C-22 ;
- granulométrie 22-24 AFNOR (0,125 à 0,200 mm) ;
- taux d'imprégnation 13,6% ;
- efficacité en plateaux théoriques
au mètre 400 à 500 ;
- thermostat de la colonne type à bain liquide ;
- fluide thermostatique Scuro 0 (Société Rhône-Poulenc) ;
- détecteur cellule de conductivité thermique.

2,3 DÉTERMINATION DU VOLUME DE RÉTENTION SPÉCIFIQUE DES ÉTALONS OU DÉTERMINATIONS ABSOLUES

La solution la plus simple qui s'impose dans ce cas est de chromatographier un mélange composé de chacun des étalons de série. Un essai préliminaire réalisé sur un tel mélange montre que le pic correspondant à l'acétate de n-propyle interfère sur le chromatogramme avec celui de la méthyl n-propylcétone. Nous avons donc dû effectuer deux mélanges distincts; le premier contenant de l'heptane normal, du propionate d'éthyle, de la méthyl n-propylcétone, du n-butyronitrile et de l'éthylbenzène, le second renfermant uniquement de l'acétate de n-propyle et de l'heptane, ce dernier composé étant introduit là pour comparer les résultats des deux séries de mesures.

Pour la détermination de V_{g_e} après chaque injection de l'une des deux solutions, il a été procédé comme il a été dit à la vérification de la constance de la température et du débit de gaz vecteur. Le contrôle de la perte éventuelle de phase fixe par évaporation a été effectué de la manière suivante : après chaque série de déterminations, à une température donnée, la colonne est démontée puis pesée pour vérifier si une différence de masse appréciable peut être observée et, de surcroît, la température étant ramenée à 343° K on effectue à nouveau une détermination de V_g en tenant compte éventuellement de la nouvelle valeur de m_f résultant de la pesée précédente. Cette façon d'opérer donne par ailleurs une indication précieuse sur la température limite d'emploi des liquides stationnaires pour un temps d'utilisation continu de 6 à 8 h.

Les déterminations absolues de V_g pour les étalons de chaque série sont effectuées à l'aide d'un appareil Prolabo possédant les caractéristiques suivantes :

- longueur de colonne 4,5 m (tube d'acier inoxydable) ;
- diamètre intérieur de la colonne . 4 mm ;
- support inerte brique réfractaire, John Manville C-22;
- granulométrie 22-24 AFNOR (0,125 à 0,200 mm) ;
- taux d'imprégnation 13,6 %;
- efficacité en plateaux théoriques
au mètre 1 000 à 1 100 ;
- thermostat de la colonne type à bain d'air ;
- détecteur cellule de conductivité thermique.

Un des buts du présent travail étant la détermination du coefficient d'activité à dilution infinie, il importe que, dans la phase fixe, la concentration des solutés reste le plus faible possible, c'est-à-dire qu'à tout moment la loi de HENRY soit vérifiée. Il faut donc veiller à ne jamais surcharger la colonne par une prise d'essai trop importante, ce qui entraîne une certaine dissymétrie dans les pics faussant la valeur de d'_R et, en conséquence, celle du volume de rétention spécifique.

L'introduction des solutés dans l'appareil est effectuée à l'aide d'une seringue Hamilton ayant une capacité totale de 10 μ l (0,01 cm³). Dans le cas des déterminations relatives c'est un volume de 4 à 5 μ l du mélange de quatre à cinq solutés selon les séries qui est injecté. Pour les déterminations absolues, la sensibilité de l'appareil permet d'abaisser ce volume à 0,6 μ l environ pour un même nombre de constituants du mélange.

Dans ces conditions les pics obtenus sont toujours parfaitement symétriques.

LES PHASES

Désirant utiliser des phases chimiquement définies, il s'est avéré indispensable de contrôler la pureté des produits intervenant dans leur préparation, principalement celle des alcools. Ces derniers ont d'abord été soigneusement rectifiés à l'aide d'une colonne à distiller à remplissage statique, possédant une efficacité de quinze plateaux théoriques environ. Puis, après vérification de quelques constantes physiques (point d'ébullition, indice de réfraction), un échantillon du distillat a été soumis à une analyse par chromatographie en phase gazeuse, le chromatogramme renseignant immédiatement sur le degré de pureté du produit considéré.

Pour la préparation des esters tartriques, la méthode décrite par WUYTS et BAILLEUX [30] a été retenue.

Le mode opératoire consiste à chauffer un mélange composé d'une mole d'acide tartrique, trois moles d'alcool et 2/100 de mole d'acide p.toluène-sulfonique. Après une heure de reflux, l'appareil est raccordé à un dispositif permettant de distiller l'azéotrope eau-alcool. Un volume d'alcool équivalent à celui du distillat est remis dans le mélange réactionnel et le reflux maintenu à nouveau pendant 12 h. Après ce temps, la presque totalité de l'alcool en excès est distillée sous pression réduite et le résidu huileux, repris à l'éther, est lavé à l'aide d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, puis à l'eau. Après dessiccation de la solution étherée sur sulfate de sodium anhydre, le solvant est éliminé par distillation et l'ester résiduel rectifié sous pression réduite.

En vue d'éviter une décomposition, due à une surchauffe dans le bouilleur, un chauffage auxiliaire est adapté sur la colonne de l'appareil lors de la rectification. Les rendements en esters purs sont de 60 à 70 %.

Quelques caractéristiques physiques des esters tartriques normaux figurent dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Constantes physiques des di esters tartriques d'alcools normaux

d-TARTRATES	Eb _p (mm) (°C) (1)		P. F. (°C)		n _D ⁴⁵ (2)
	littérature	trouvé	littérature	trouvé	
De di n-butyle.....	Eb ₁₁ = 182 [3]	Eb ₅ = 170-171			1,4378
De di n-amyle.....		Eb ₅ = 185-188			1,4400
De di n-hexyle.....	Eb ₂₂ = 228 [23]	Eb ₄ = 197		22,8	1,4409
De di n-heptyle....		Eb _{2,5} = 200	35 [23]	35	1,4423

(1) Le nombre entre crochets indique le numéro de la référence (voir à la fin du texte).

(2) Indice de réfraction à 45° C par rapport à la raie D du sodium.

Analyse :

d-tartrate de di n-butyle	C ₁₂ H ₂₂ O ₆	Cal. %	C 54,94	H 8,46
			54,96	8,42
d-tartrate de di n-amyle	C ₁₄ H ₂₆ O ₆	Cal. %	C 57,91	H 9,03
			57,83	8,89
d-tartrate de di n-hexyle	C ₁₆ H ₃₀ O ₆	Cal. %	C 60,35	H 9,50
			60,41	9,39
d-tartrate de di n-heptyle	C ₁₈ H ₃₄ O ₆	Cal. %	C 62,40	H 9,89
			62,27	9,73

La connaissance de la densité de la phase fixe ρ_f aux températures d'emploi est indispensable pour la détermination du coefficient de partage K_s (voir p. 10). La littérature ne donne aucun renseignement précis sur les constantes physiques des tartrates de di n-amyle et de di n-hexyle; bien que ces esters soient décrits en vue de leur utilisation dans l'industrie des caoutchoucs. Pour déterminer leurs densités à diverses températures il a été possible à partir des nombreuses données publiées pour les autres tartrates neutres d'alcools normaux (méthyle, éthyle, n-propyle, n-butyle, n-heptyle, n-octyle) d'expliciter la fonction $\rho_f = f(n_c)$ où n_c représente le nombre d'atomes de carbone de l'alcool estérifiant l'acide tartrique. Nous avons trouvé qu'elle a la forme d'une équation d'ANTOINE :

$$(XXVII) \quad \log_{10} \rho_f = P + \frac{Q}{n_c + R}$$

dans laquelle P, Q, R, déterminés par nous d'après les données disponibles dans la littérature, varient avec la température. Le tableau 2 permet de calculer ρ_f avec trois décimales exactes pour tous les esters, en particulier pour ceux dont les données manquaient, à chacune des températures mentionnées.

TABLEAU 2

Variation de la densité des esters tartriques neutres en fonction du nombre d'atomes de carbone d'alcool normal, aux diverses températures d'emploi

Coefficients P, Q, R, de l'équation (XXVII)

T_c	343	353	363	373	383	393	403	413
P	— 0,0799	— 0,0836	— 0,0871	— 0,0906	— 0,0942	— 0,0990	— 0,1021	— 0,1054
Q	0,6651	0,6662	0,6653	0,6625	0,6626	0,6783	0,6673	0,6619
R	2,5321	2,5378	2,5356	2,5244	2,5244	2,5899	2,5452	2,5444

2,5

LES SOLUTÉS

En comparaison des phases stationnaires, le degré de pureté des solutés devient une préoccupation secondaire; car même si l'on possède, comme c'est le cas pour l'heptane utilisé, un produit technique, il est toujours facile d'identifier, sur un chromatogramme, le pic correspondant à l'heptane normal en se rapportant à la courbe de variation $\log_{10} V_g = f(z_i)$ (z_i : nombre d'atomes de carbone des solutés). Il a été montré en effet au chapitre premier que cette variation est linéaire pour une série homologue de solutés.

En conséquence, la presque totalité des substances utilisées proviennent du commerce, exception faite pour trois d'entre elles que nous avons dû préparer.

Le n-propylbenzène et le n-butylbenzène s'obtiennent aisément en soumettant à une réaction de FITTIG et TOLLENS un mélange composé de bromobenzène et du dérivé bromé primaire de l'alcane normal convenable [22].

Le valéronitrile se prépare par action du cyanure de sodium sur le bromo-1 butane en présence d'éthanol [28].

Seule des caractéristiques physiques générales, il importe de connaître la pression de vapeur π^0 de chacun des solutés purs, à la température de fonctionnement de la colonne. Cette grandeur intervient dans la détermination du coefficient d'activité à dilution infinie γ_π^0 (voir chapitre premier).

Il est connu que π^0 , en centimètres de mercure, est donné avec une bonne approximation, par l'intermédiaire de son logarithme, au moyen d'une équation d'ANTOINE :

$$(XXVIII) \quad \log_{10} \pi^0 = M + \frac{N}{\theta + 230}$$

dans laquelle θ est la température en °C et M et N des coefficients qui ont été obtenus par interpolation des données des tables de DREISBACH [21] et qui figurent dans le tableau 3.

TABLEAU 3

Variation de la tension de vapeur des solutés en fonction de la température
Coefficients M et N de l'équation (XXVIII)

SOLUTÉS	M	N	Eb ₇₆₀ (°C)
n-pentane	5,82880	— 1 050,6	36,1
n-hexane	5,93855	— 1 212,1	68,7
n-heptane	6,04416	— 1 367,3	98,4
n-octane	6,14580	— 1 516,7	125,6
n-nonane	6,23876	— 1 659,5	150,8
Formiate d'éthyle	6,24295	— 1 240,2	54,3
Acétate d'éthyle	6,30691	— 1 359,6	77,1
Propionate d'éthyle	6,36986	— 1 477,3	99,3
Butyrate d'éthyle	6,43551	— 1 600,1	121,3
Valérate d'éthyle	6,51109	— 1 741,0	146
Acétone	6,19057	— 1 234,7	56,5
Méthyléthylcétone	6,22182	— 1 344,0	79,6
Méthyl n-propylcétone	6,25395	— 1 457,6	103,3
Méthyl n-butylcétone	6,28763	— 1 575,4	127,5
Acétate de méthyle	6,25196	— 1 258,2	57,8
Acétate d'éthyle	6,30677	— 1 369,3	77,1
Acétate de n-propyle	6,37793	— 1 492,2	101,8
Acétate de n-butyle	6,45101	— 1 629,3	126,5
Acétate de n-amyle	6,51973	— 1 757,2	148,8
Benzène	6,04523	— 1 291,4	80,1
Toluène	6,12660	— 1 446,1	110,6
Éthylbenzène	6,19745	— 1 580,8	136,2
n-propylbenzène	6,26312	— 1 705,6	159,2
n-butylbenzène	6,33413	— 1 840,4	183,3
Acétonitrile	6,12620	— 1 323,7	81,8
Propionitrile	6,15989	— 1 399,7	97,1
Butyronitrile	6,22580	— 1 502,9	117,5
Valéronitrile	6,25919	— 1 623,5	140,8

CHAPITRE III

3 ÉTUDE DU COMPORTEMENT CHROMATOGRAPHIQUE DE DIVERSES SÉRIES DE SOLUTÉS SUR LA SÉRIE HOMOLOGUE DES ESTERS TARTRIQUES CONSIDÉRÉS COMME PHASES FIXES

3,1 ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE L'ADSORPTION DES SOLUTÉS A LA SURFACE DU FILM DE PHASE FIXE

La première partie de cet exposé montre comment l'adsorption à la surface du film de phase fixe peut interférer avec les phénomènes qui, théoriquement, régissent les séparations chromatographiques. La récente découverte de cette adsorption nous oblige à préciser la part qui lui revient éventuellement dans la détermination du volume de rétention spécifique.

Nous avons vu au chapitre II comment R. L. MARTIN introduit une nouvelle grandeur, le volume de rétention absolu par gramme de remplissage, qu'il définit par l'équation :

$$(XII) \quad V_{R_g}^0 = K_s \cdot v_f + K_a \cdot a_f.$$

Nous allons donner une nouvelle méthode d'obtention des constantes K_s et K_a , qui ne diffère pas essentiellement de celle de R. L. MARTIN, mais qui a l'avantage sur cette dernière de ramener les mesures à celles des grandeurs classiques couramment utilisées en chromatographie en phase gazeuse, à savoir celles des volumes de rétention spécifiques V_g . En effet, par définition, $V_{R_g}^0$ peut s'écrire :

$$(XXIX) \quad V_{R_g}^0 = \frac{V_N}{m_f + m_b},$$

d'où :

$$(XXX) \quad V_N = K_s v_f (m_f + m_b) + K_a a_f (m_f + m_b).$$

Les termes $v_f(m_f + m_b)$ et $a_f(m_f + m_b)$ sont respectivement le volume total V_f de la phase fixe dans la colonne et la surface totale A_f du film de ladite phase pour toute la colonne. Par suite l'équation (XXX) s'écrit :

$$(XXXI) \quad V_N = K_s V_f + K_a A_f.$$

En portant V_N ainsi défini dans l'équation (XII) il vient, tous calculs faits :

$$(XXXII) \quad V_g = \left[K_s \frac{V_f}{m_f} + K_a \frac{A_f}{m_f} \right] \frac{273}{T_c}.$$

Le terme $\frac{V_f}{m_f}$ n'est autre que l'inverse de la densité de la phase fixe ; l'expression (XXXII) devient :

$$(XXXIII) \quad V_g = \left[\frac{K_s}{\rho_f} + K_a \frac{A_f}{m_f} \right] \frac{273}{T_c}.$$

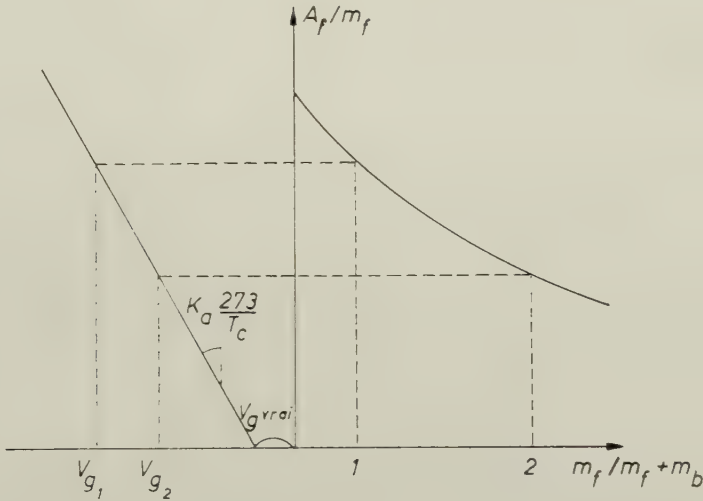


Fig. 4. — Détermination graphique du volume de rétention spécifique vrai

Lorsque K_a tend vers zéro, l'expression précédente se simplifie et permet de définir le volume de rétention spécifique vrai :

$$(XXXIV) \quad V_{g\text{vrai}} = \frac{K_s}{\rho_f} \cdot \frac{273}{T_c}$$

et de donner ainsi une forme nouvelle à l'équation (XXXIII) :

$$(XXXV) \quad V_g = V_{g\text{vrai}} + K_a \cdot \frac{273}{T_c} \cdot \frac{A_f}{m_f}.$$

D'après l'équation ci-dessus on voit que la représentation $V_g = f\left(\frac{A_f}{m_f}\right)$ — doit conduire à une droite dont la pente est $K_a \frac{273}{T_c}$ et l'ordonnée à l'origine $V_{g\text{vrai}}$ (fig. 4).

Prenons trois colonnes renfermant chacune la même quantité m_b de support, mais des quantités m_{f_1} , m_{f_2} et m_{f_3} différentes de phase fixe et supposons avoir déterminé les surfaces A_{f_1} , A_{f_2} et A_{f_3} des films de liquide stationnaire. Mesurons sur ces colonnes les volumes de rétention V_{g_1} , V_{g_2} et V_{g_3} d'un soluté quelconque.

Dans la représentation $V_g = f\left(\frac{A_f}{m_f}\right)$ deux cas sont possibles : la droite expérimentale possède une pente soit finie, soit nulle, selon que K_a est lui-même fini ou nul.

Avant de nous préoccuper de la détermination expérimentale de A_f ⁽¹⁾, nous avons jugé bon de mesurer les volumes de rétention spécifique des étalons internes sur des colonnes se distinguant par leur taux d'imprégnation en phase stationnaire, c'est-à-dire par des valeurs différentes du rapport $\frac{A_f}{m_f}$. Pour cela nous avons utilisé les deux phases extrêmes de la série étudiée, les tartrates de di n-butyle et de di n-heptyle. Les résultats obtenus figurent dans les tableaux 4 et 5.

Précisons que le taux d'imprégnation est défini par la relation :

$$\text{imprégnation \%} = \frac{m_f}{m_f + m_b} \cdot 100.$$

TABLEAU 4

Variation du volume de rétention spécifique en fonction de la quantité de phase fixe

$T_c = 343^\circ \text{ K}$

Cas du d-tartrate de di n-butyle

SOLUTÉS	V_g Colonne à 13,6 %	V_g Colonne à 9,1 %	Δ % ⁽¹⁾	V_g Colonne à 4,5 %	Δ % ⁽²⁾
n-heptane	54,4	54,0	— 0,7	55,7	+ 3,1
Propionate d'éthyle . . .	234	223	— 2,6	226	— 0,9
Méthyl n-propylcétone . .	273	264	— 3,3	265	+ 0,4
Acétate de n-propyle . .	262	258	— 1,5	264	+ 2,3
Éthylbenzène	536	529	— 1,3	519	— 1,9
Butyronitrile	376	370	— 1,6	380	+ 2,8

$$(1) \Delta \% = \frac{V_{g_{9,1}} - V_{g_{13,6}}}{V_{g_{13,6}}} \cdot 100.$$

$$(2) \Delta \% = \frac{V_{g_{4,5}} - V_{g_{9,1}}}{V_{g_{9,1}}} \cdot 100.$$

(1) Expérimentalement, les aires A_f sont mesurées par la méthode du courant gazeux continu de NEISEN et EGGERSTEN [21], [4].

TABLEAU 5

Variation du volume de rétention spécifique en fonction de la quantité de phase fixe

$T_c = 343^\circ \text{ K}$

Cas du d-tartrate de di n-heptyle

SOLUTÉS	V_g Colonne à 13,6 %	V_g Colonne à 9,1 %	Δ % (1)	V_g Colonne à 4,5 %	Δ % (2)
n-heptane	86,2	87,8	+ 1,9	86,4	— 1,4
Propionate d'éthyle . . .	218	220	+ 0,9	217	— 1,4
Méthyl n-propylcétone .	240	252	+ 5	255	+ 1,2
Acétate de n-propyle . .	235	246	+ 4,7	240	— 2,4
Éthylbenzène	651	640	— 1,7	608	— 5
Butyronitrile	291	299	+ 2,8	300	+ 0,3

(1) Δ % = $\frac{V_{g,9,1} - V_{g,13,6}}{V_{g,13,6}} \cdot 100$	(2) Δ % = $\frac{V_{g,4,5} - V_{g,9,1}}{V_{g,9,1}} \cdot 100$
--	--

L'étude des tableaux précédents permet de conclure que pour les deux phases essayées, quel que soit le soluté, la valeur du volume de rétention spécifique reste dans la marge d'erreur expérimentale afférente à la méthode ($\pm 5\%$). En conséquence, pour la détermination ultérieure de V_g nous sommes fondés à considérer comme négligeable l'influence de l'adsorption des solutés à la surface du film de phase fixe. Dans l'équation (XXXV) le coefficient K_a est donc nul. En conséquence, $V_{g,\text{vrai}} = V_g$ et K_s s'identifie avec le coefficient de partage K défini page 9.

3,2 RÉSULTATS DES DÉTERMINATIONS DE GRANDEURS CHROMATOGRAPHIQUES ET APPLICATIONS AU CALCUL DE CERTAINES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les chromatogrammes obtenus en injectant les divers mélanges de solutés permettent aisément le calcul du volume de rétention spécifique V_g [par application de la formule (IV)], puis du coefficient de partage K_s pour lequel la formule (XI) peut maintenant être utilisée, enfin du coefficient d'activité à dilution infinie γ_π° [formule (XXV)].

Les tableaux ci-après (tabl. 6, 7, 8 et 9) regroupent les valeurs obtenues sur chacune des phases utilisées pour toutes les séries de solutés.

Le taux d'imprégnation du support, tel qu'il a été défini précédemment, est dans tous les cas de 13,6 % soit environ 15 g de phase fixe pour 100 g de brique réfractaire.

TABLEAU 6

d-tartrate de di n-butyle								
Solutés	343				353			
	V_g	K_s	γ°_π	I	V_g	K_s	γ°_π	I
n-pentane	11,0	14,6	2,77	500	8,91	12,0	2,64	500
n-hexane	24,5	32,3	3,35	600	18,8	25,3	3,23	600
n-heptane	54,4	71,8	3,89	700	40,3	54,3	3,74	700
n-octane	120	158	4,39	800	85,5	115	4,23	800
n-nonane	258	340	4,94	900	177	239	4,75	900
Formiate d'éthyle.....	68,3	90,2	0,74	729	50,0	67,5	0,74	729
Acétate d'éthyle.....	130	171	0,83	812	93,3	126	0,83	812
Propionate d'éthyle....	234	309	0,99	888	161	218	1,0	887
Butyrate d'éthyle.....	449	593	1,14	971	301	405	1,2	971
Valérate d'éthyle								
Acétone	75,5	99,8	0,72	743	56,1	75,6	0,71	744
Méthyl éthylcétone....	144	190	0,82	825	103	139	0,81	826
Méthyl n-propylcétone..	273	360	0,96	909	189	255	0,96	909
Méthyl n-butylcétone..	596	788	1,00	1 009	399	538	1,01	1 009
Acétate de méthyle....	72,0	95,1	0,71	738	53,5	72,2	0,78	739
Acétate d'éthyle.....	127	168	0,92	811	91,1	123	0,92	810
Acétate de n-propyle....	262	346	0,98	903	181	244	0,98	903
Acétate de n-butyle....					378	509	1,10	1 001
Acétate de n-amyle....								
Benzène	124	164	0,95	806	89,2	120	0,96	807
Toluène	267	353	1,18	905	188	253	1,19	907
Éthylbenzène	536	708	1,43	994	361	487	1,43	996
n-propylbenzène.....								
n-butylbenzène.....								
Acétonitrile.....	131	174	0,95	813	93,9	127	0,96	814
Propionitrile	202	267	1,03	869	143	192	1,03	870
Butyronitrile.....	376	497	1,05	949	258	348	1,05	951
Valéronitrile					529	714	1,16	1 045

TABLEAU 6 (suite)

d-tartrate de di n-butyle								
Solutés	363				373			
	V_g	K_s	γ°_π	I	V_g	K_s	γ°_π	I
n-pentane	7,14	9,82	2,59	500	6,19	8,67	2,37	500
n-hexane	14,5	19,9	3,17	600	12,1	16,9	2,91	600
n-heptane	30,0	41,3	3,66	700	24,2	33,9	3,37	700
n-octane	61,4	84,5	4,14	800	47,7	66,8	3,84	800
n-nonane	122	168	4,72	900	92,6	130	4,31	900
Formiate d'éthyle.....	36,4	50,1	0,76	728	29,0	40,6	0,73	728
Acétate d'éthyle.....	65,5	90,1	0,86	812	50,7	71,1	0,83	812
Propionate d'éthyle....	111	152	1,03	886	83,7	117	0,99	886
Butyrate d'éthyle.....	199	274	1,19	970	146	205	1,15	969
Valérate d'éthyle.....	396	545	1,39	1 063	283	396	1,33	1 064
Acétone	40,8	56,2	0,74	744	32,5	45,6	0,71	744
Méthyléthylcétone	72,7	100	0,85	827	56,5	79,1	0,81	827
Méthyl n-propylcétone..	130	178	1,00	910	98,0	137	0,96	910
Méthyl n-butylcétone..	266	366	1,05	1 010	192	269	1,03	1 010
Acétate de méthyle....	39,8	54,8	0,77	739	31,9	44,8	0,74	739
Acétate d'éthyle.....	65,1	89,5	0,93	810	50,9	71,4	0,89	810
Acétate de n-propyle...	126	173	0,99	904	95,3	134	0,95	904
Acétate de n-butyle....	254	350	1,11	1 002	186	261	1,07	1 003
Acétate de n-amyle....					359	503	1,16	1 102
Benzène	64,4	88,6	0,98	809	50,8	71,3	0,94	812
Toluène	130	178	1,23	909	99,9	140	1,17	912
Éthylbenzène	242	333	1,48	998	180	252	1,41	1 000
n-propylbenzène.....					311	436	1,67	1 080
n-butylbenzène.....					602	844	1,88	1 180
Acétonitrile.....	68,0	93,5	0,98	817	52,8	74,1	0,95	817
Propionitrile	100	138	1,06	872	77,3	108	1,01	874
Butyronitrile.....	177	243	1,09	953	133	186	1,04	955
Valéronitrile	350	482	1,21	1 048	255	358	1,16	1 051

TABLEAU 6 (suite)

d-tartrate de di n-butyle									
Solutés	T _c en °K	383				393			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane	5,48	7,82	2,16	500	4,63	6,72	2,08	500	
n-hexane	10,2	14,6	2,68	600	8,37	12,0	2,59	600	
n-heptane	19,9	28,3	3,10	700	15,6	22,6	3,03	700	
n-octane	37,9	54,1	3,54	800	28,8	41,8	3,47	800	
n-nonane	71,1	101	4,01	900	52,3	75,9	3,95	900	
Formiate d'éthyle	23,6	33,7	0,70	727	18,3	26,5	0,71	726	
Acétate d'éthyle	40,4	57,6	0,79	811	30,6	44,5	0,81	811	
Propionate d'éthyle	65,0	92,8	0,94	885	47,8	69,4	0,96	885	
Butyrate d'éthyle	110	158	1,09	968	78,9	115	1,12	967	
Valérate d'éthyle	208	297	1,27	1 066	145	211	1,30	1 067	
Acétone	26,5	37,9	0,68	744	20,4	29,6	0,68	744	
Méthyléthylcétone	45,1	64,3	0,78	828	33,9	49,2	0,79	828	
Méthyl n-propylcétone	76,3	109	0,92	910	56,1	81,5	0,94	911	
Méthyl n-butylcétone	144	206	1,00	1 010	102	149	1,03	1 010	
Acétate de méthyle	26,2	37,4	0,69	740	19,8	28,8	0,72	740	
Acétate d'éthyle	40,7	58,0	0,83	810	30,2	43,9	0,86	809	
Acétate de n-propyle	74,3	106	0,89	904	53,9	78,3	0,92	905	
Acétate de n-butyle	141	201	1,01	1 004	98,8	143,5	1,05	1 004	
Acétate de n-amyle	262	374	1,10	1 103	181	262,4	1,13	1 104	
Benzène	40,9	58,4	0,89	815	31,5	45,8	0,91	818	
Toluène	78,1	111	1,11	915	58,0	84,2	1,13	917	
Éthylbenzène	138	197	1,33	1 002	98,8	143	1,37	1 005	
n-propylbenzène	233	332	1,58	1 084	163	237	1,62	1 087	
n-butylbenzène	439	626	1,77	1 183	297	431	1,84	1 185	
Acétonitrile	42,2	60,3	0,90	819	31,8	46,2	0,93	820	
Propionitrile	60,9	86,9	0,97	875	45,7	66,3	0,98	877	
Butyronitrile	103	147	0,99	957	75,4	109	1,01	959	
Valéronitrile	193	275	1,11	1 055	138	200	1,13	1 058	

TABLEAU 6 (*fin*)

d-tartrate de di n-butyle								
Solutés	403				413			
	V_g	K_s	γ°_π	I	V_g	K_s	γ°_π	I
n-pentane	4,12	6,08	1,94	500	3,73	5,59	1,78	500
n-hexane	7,14	10,5	2,44	600	6,27	9,40	2,28	600
n-heptane	12,8	19,0	2,88	700	10,7	16,0	2,72	700
n-octane	22,8	33,6	3,33	800	18,4	27,7	3,07	800
n-nonane	40,8	60,2	3,75	900	32,4	48,6	3,52	900
Formiate d'éthyle	14,9	22,0	0,69	726	12,2	18,3	0,68	725
Acétate d'éthyle.....	24,3	35,9	0,79	811	19,7	29,5	0,77	810
Propionate d'éthyle....	37,3	56,0	0,94	884	29,4	44,1	0,93	883
Butyrate d'éthyle.....	60,1	88,6	1,10	966	46,2	69,3	1,08	965
Valérate d'éthyle	107	159	1,28	1 068	80,5	121	1,27	1 069
Acétone	16,6	24,4	0,68	745	13,6	20,4	0,67	745
Méthyléthylcétone	27,1	39,9	0,77	829	21,9	32,8	0,76	830
Méthyl n-propylcétone .	43,8	64,7	0,92	911	34,6	51,9	0,91	912
Méthyl n-butylcétone ..	77,9	115	1,02	1 011	59,2	88,8	1,02	1 011
Acétate de méthyle....	16,1	23,8	0,68	741	13,2	19,7	0,69	741
Acétate d'éthyle.....	24,1	35,5	0,82	809	19,3	29,1	0,83	809
Acétate de n-propyle ...	42,0	62,0	0,88	905	32,9	49,3	0,89	905
Acétate de n-butyle....	74,7	110	1,01	1 005	57,1	85,6	1,02	1 006
Acétate de n-amyle....	133	196	1,10	1 104	99,2	149	1,11	1 105
Benzène	25,7	38,0	0,88	821	21,9	32,8	0,86	825
Toluène	45,9	67,7	1,10	920	36,6	54,9	1,07	922
Éthylbenzène	76,3	113	1,33	1 007	59,0	88,5	1,30	1 009
n-propylbenzène.....	123	182	1,58	1 090	92,3	138	1,55	1 094
n-butylbenzène.....	217	320	1,80	1 188	157	236	1,79	1 191
Acétonitrile	26,4	38,9	0,87	822	21,3	31,9	0,86	824
Propionitrile	36,4	53,7	0,96	879	28,9	43,3	0,94	881
Butyronitrile.....	58,6	86,4	0,98	962	46,0	69,0	0,97	964
Valéronitrile	104	153	1,11	1062	79,7	119	1,10	1 066

TABLEAU 7

d-tartrate de di n-amyle									
Solutés	T _c en °K	343				353			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane	13,2	16,9	2,09	500	10,1	13,2	2,1	500	
n-hexane	30,9	39,5	2,40	600	23,0	30,1	2,37	600	
n-heptane	69,0	88,4	2,77	700	49,9	65,2	2,73	700	
n-octane	154	197	3,08	800	107	140	3,05	800	
n-nonane	344	440	3,35	900	230	300	3,31	900	
Formiate d'éthyle	62,7	80,3	0,72	688	45,9	59,9	0,73	688	
Acétate d'éthyle.....	129	165	0,75	778	90,2	118	0,77	778	
Propionate d'éthyle ...	240	308	0,87	855	163	213	0,89	855	
Butyrate d'éthyle.....	472	605	0,98	940	311	407	1,00	940	
Valérate d'éthyle									
Acétone	69,7	89,2	0,71	698	50,8	66,4	0,71	698	
Méthyléthylcétone	138	177	0,77	782	97,2	127	0,78	786	
Méthyl n-propylcétone..	271	347	0,87	870	185	242	0,89	872	
Méthyl n-butylcétone...	611	782	0,88	972	402	525	0,91	973	
Acétate de méthyle....	71,0	90,9	0,72	704	51,5	67,3	0,72	705	
Acétate d'éthyle.....	126	161	0,84	777	89,2	117	0,84	777	
Acétate de n-propyle...	266	340	0,87	869	181	237	0,88	870	
Acétate de n-butyle....	591	757	0,95	969	388	507	0,96	969	
Acétate de n-amyle....									
Benzène	136	174	0,78	785	97,1	127	0,79	787	
Toluène	311	398	0,93	887	211	276	0,96	889	
Éthylbenzène	619	793	1,12	973	408	534	1,15	976	
n-propylbenzène.....									
n-butylbenzène.....									
Acétonitrile.....	118	151	0,95	767	83,8	109	0,97	768	
Propionitrile	188	241	0,99	825	130	170	1,02	826	
Butyronitrile.....	358	459	0,99	905	243	317	1,01	908	
Valéronitrile					512	670	1,09	1 003	

TABLEAU 7 (suite)

d-tartrate de di n-amyle									
Solutés	T _e en °K	363				373			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane	8,65	11,5	1,92	500	7,18	9,75	1,84	500	
n-hexane	18,6	24,8	2,22	600	14,7	20,0	2,15	600	
n-heptane	38,6	51,5	2,57	700	29,8	40,5	2,47	700	
n-octane	79,6	106	3,00	800	59,1	80,3	2,79	800	
n-nonane	165	219	3,15	900	117	159	3,07	900	
Formiate d'éthyle	35,8	47,7	0,70	688	27,9	39,7	0,69	689	
Acétate d'éthyle.....	67,5	90,1	0,76	777	50,9	69,1	0,75	777	
Propionate d'éthyle ...	119	159	0,87	855	87,1	118	0,86	855	
Butyrate d'éthyle.....	220	293	0,98	940	156	212	0,97	941	
Valérate d'éthyle.....	453	604	1,10	1 038	309	420	1,10	1 039	
Acétone	39,5	52,6	0,69	698	30,7	41,7	0,68	697	
Méthyléthylcétone	73,2	97,7	0,76	789	55,6	75,5	0,75	791	
Méthyl n-propylcétone..	135	180	0,87	873	99,6	135	0,86	875	
Méthyl n-butylcétone...	282	376	0,90	975	201	273	0,86	977	
Acétate de méthyle....	40,8	54,4	0,69	705	30,9	42,0	0,69	705	
Acétate d'éthyle.....	68,9	91,9	0,80	777	50,6	68,7	0,80	777	
Acétate de n-propyle...	135	180	0,84	870	96,4	131	0,85	871	
Acétate de n-butyle....	278	371	0,92	970	192	260	0,94	971	
Acétate de n-amyle....	570	760	0,96	1 069	381	517	0,98	1 070	
Benzène	74,2	98,8	0,76	789	56,1	76,1	0,77	792	
Toluène	153	204	0,92	892	114	155	0,92	894	
Éthylbenzène	291	388	1,11	979	208	283	1,10	982	
n-propylbenzène.....					269	501	1,27	1 064	
n-butylbenzène.....									
Acétonitrile	64,3	85,7	0,94	770	48,9	66,4	0,92	771	
Propionitrile	98,2	131	0,98	829	73,9	100	0,96	832	
Butyronitrile.....	178	237	0,98	911	130	177	0,96	913	
Valéronitrile	361	481	1,06	1 007	258	350	1,04	1 011	

TABLEAU 7 (suite)

d-tartrate de di n-butyle								
Solutés	T _c en °K	383			393			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π
n-pentane	6,10	8,44	1,77	500	5,2	7,31	1,67	500
n-hexane	11,9	16,5	2,07	600	10,0	14,07	1,95	600
n-heptane	23,7	32,8	2,34	700	18,9	26,7	2,25	700
n-octane	45,7	63,2	2,65	800	35,1	49,5	2,56	800
n-nonane	87,4	121	2,94	900	65,4	92,0	2,84	900
Formiate d'éthyle	22,0	30,4	0,67	689	17,8	25,1	0,65	690
Acétate d'éthyle.....	38,9	53,8	0,74	777	30,3	42,7	0,73	776
Propionate d'éthyle....	65,1	90,0	0,85	855	49,6	69,8	0,84	855
Butyrate d'éthyle.....	114	158	0,96	941	84,8	119	0,95	942
Valérate d'éthyle.....	218	302	1,09	1 040	157	221	1,08	1 042
Acétone	24,1	33,3	0,67	697	19,4	27,2	0,66	697
Méthyléthylcétone	42,7	59,1	0,74	795	33,5	47,1	0,73	798
Méthyl n-propylcétone..	74,5	103	0,85	876	56,9	80,2	0,84	878
Méthyl n-butylcétone...	145	201	0,89	979	108	152	0,89	981
Acétate de méthyle....	24,5	33,9	0,67	706	19,6	27,6	0,65	706
Acétate d'éthyle.....	39,2	54,2	0,78	777	30,4	42,9	0,77	777
Acétate de n-propyle...	72,5	100	0,83	871	54,9	77,2	0,82	872
Acétate de n-butyle....	140	193	0,92	972	102	144	0,91	973
Acétate de n-amyle....	267	369	0,97	1 072	190	267	0,91	1 073
Benzène	43,6	60,3	0,76	795	34,7	48,9	0,74	797
Toluène	85,0	118	0,92	897	65,4	92,1	0,90	900
Éthylbenzène	151	209	1,10	984	113	159	1,08	988
n-propylbenzène.....	262	362	1,27	1 068	191	269	1,24	1 072
n-butylbenzène.....					351	494	1,40	1 170
Acétonitrile	37,8	52,3	0,90	773	30,0	42,2	0,88	774
Propionitrile	56,2	77,8	0,94	834	43,7	61,6	0,92	837
Butyronitrile.....	96,6	134	0,95	916	73,6	104	0,93	920
Valéronitrile	185	256	1,04	1 016	137	193	1,02	1 020

TABLEAU 7 (*fin*)

d-tartrate de di n-amyle									
Solutés	T _c en °K	403				413			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane		4,46	6,38	1,62	500	3,80	5,52	1,57	500
n-hexane		8,35	11,94	1,88	600	6,96	10,12	1,82	600
n-heptane		15,2	21,78	2,18	700	12,4	18,1	2,11	700
n-octane		27,5	39,29	2,48	800	21,9	31,8	2,40	800
n-nonane		49,7	71,12	2,77	900	38,4	55,7	2,69	900
Formiate d'éthyle		14,5	20,7	0,64	691	11,7	17,1	0,64	691
Acétate d'éthyle		23,9	34,2	0,72	776	19,1	27,7	0,71	776
Propionate d'éthyle		38,2	54,6	0,83	855	29,8	43,3	0,82	855
Butyrate d'éthyle		63,7	91,2	0,94	942	48,7	70,8	0,92	943
Valérate d'éthyle		115	165	1,07	1 043	85,7	125	1,06	1 044
Acétone		15,5	22,2	0,65	696	12,7	18,4	0,64	696
Méthyléthylcétone		26,4	37,8	0,72	801	21,3	31,0	0,71	805
Méthyl n-propylcétone		44,0	63,0	0,83	880	34,6	50,3	0,82	881
Méthyl n-butylcétone		80,8	116	0,89	983	61,9	89,9	0,89	985
Acétate de méthyle		15,9	22,8	0,64	706	12,8	18,7	0,64	707
Acétate d'éthyle		24,2	34,7	0,76	777	19,1	27,8	0,76	778
Acétate de n-propyle		42,5	60,8	0,81	873	32,8	47,6	0,81	873
Acétate de n-butyle		77,0	110	0,91	973	57,8	84,1	0,91	974
Acétate de n-amyle		140	200	0,90	1 074	102	148	0,97	1 076
Benzène		27,6	39,4	0,74	800	22,2	32,3	0,73	803
Toluène		50,8	72,2	0,89	903	40,0	58,0	0,88	906
Éthylbenzène		85,6	122	1,07	992	65,7	95,5	1,06	995
n-propylbenzène		141	202	1,24	1 076	106	154	1,23	1 082
n-butylbenzène		252	360	1,39	1 175	184	267	1,39	1 181
Acétonitrile		23,9	34,2	0,87	776	19,3	28,1	0,86	778
Propionitrile		34,6	49	0,91	838	27,6	40,1	0,89	841
Butyronitrile		56,9	81	0,92	923	44,4	64,6	0,91	926
Valéronitrile		103	148	1,01	1 025	79,1	115	1,00	1 030

TABLEAU 8

d-tartrate de di n-hexyle									
Solutés	T _c en °K	343				353			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane	13,9	17,4	1,78	500	11,9	15,1	1,63	500	
n-hexane	33,9	42,3	1,97	600	26,9	34,3	1,86	600	
n-heptane	78,2	97,8	2,20	700	59,4	75,8	2,09	700	
n-octane	178	223	2,40	800	130	166	2,29	800	
n-nonane	407	509	2,55	900	284	362	2,44	900	
Formiate d'éthyle	57,9	73,4	0,72	662	43,5	55,5	0,71	662	
Acétate d'éthyle.....	121	151	0,74	751	87,0	111	0,73	750	
Propionate d'éthyle	223	269	0,86	826	158	201	0,84	826	
Butyrate d'éthyle.....	443	554	0,95	910	303	387	0,93	911	
Valérate d'éthyle.....									
Acétone	68,1	85,2	0,66	681	50,1	64,0	0,66	679	
Méthyléthylcétone	128	161	0,75	781	93,5	119	0,74	783	
Méthyl-n-propylcétone..	248	310	0,87	839	176	225	0,85	841	
Méthyl n-butylcétone...	557	697	0,88	938	384	490	0,88	940	
Acétate de méthyle....	69,6	87,0	0,67	685	51,5	65,8	0,67	682	
Acétate d'éthyle.....	118	148	0,82	750	87,0	111	0,79	750	
Acétate de n-propyle...	246	307	0,86	839	176	224	0,83	840	
Acétate de n-butyle....	551	689	0,93	937	379	484	0,90	938	
Acétate de n-amyle.....									
Benzène	130	163	0,74	761	97,1	124	0,72	764	
Toluène	308	385	0,85	865	219	280	0,84	868	
Éthylbenzène	616	770	1,02	950	428	546	1,00	954	
n-propylbenzène.....									
n-butylbenzène.....									
Acétonitrile	101	126	1,02	728	73,9	94,3	1,00	729	
Propionitrile	162	203	1,05	787	118	151	1,02	789	
Butyronitrile.....	311	389	1,04	866	221	282	1,01	869	
Valéronitrile	684	855	1,10	962	467	596	1,08	966	

TABLEAU 8 (suite)

d-tartrate de di n-hexyle									
Solutés	T _c en °K	363				373			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane		9,16	11,9	1,64	500	7,67	10,2	1,58	500
n-hexane		19,8	25,8	1,88	600	16,1	21,4	1,80	600
n-heptane		42,4	55,2	2,13	700	32,9	43,6	2,04	700
n-octane		87,9	114	2,36	800	66,6	88,3	2,27	800
n-nonane		184	240	2,54	900	135	179	2,44	900
Formiate d'éthyle.....		32,0	41,7	0,71	661	24,8	32,9	0,71	661
Acétate d'éthyle.....		61,5	80,0	0,75	750	45,9	60,9	0,76	749
Propionate d'éthyle ...		109	142	0,86	827	79,7	106	0,86	827
Butyrate d'éthyle.....		204	265	0,96	910	145	192	0,96	912
Valérate d'éthyle.....		424	552	1,07	1 007	290	385	1,07	1 009
Acétone		36,0	46,8	0,69	678	27,3	36,2	0,69	675
Méthyléthylcétone		66,5	86,5	0,76	785	50,1	66,4	0,75	787
Méthyl n-propylcétone..		122	159	0,87	843	89,9	119	0,86	844
Méthyl n-butylcétone...		256	333	0,89	943	182	241	0,89	945
Acétate de méthyle....		35,9	46,7	0,71	682	28,4	37,7	0,68	679
Acétate d'éthyle.....		60,2	78,4	0,79	749	47,8	63,4	0,79	749
Acétate de n-propyle...		118	154	0,87	840	89,6	119	0,83	841
Acétate de n-butyle....		246	321	0,90	939	180	239	0,91	941
Acétate de n-amyle....		511	665	0,93	1 034	359	478	0,95	1 036
Benzène		69,8	90,9	0,75	767	52,9	70,2	0,74	770
Toluène		151	196	0,87	871	111	147	0,86	874
Éthylbenzène		286	373	1,03	958	205	272	1,02	961
n-propylbenzène.....		529	689	1,17	1 037	368	488	1,17	1 043
n-butylbenzène.....									
Acétonitrile		52,9	68,9	1,04	730	40,1	53,2	1,02	731
Propionitrile		83,7	109	1,05	791	62,7	83,2	1,03	793
Butyronitrile.....		152	198	1,04	872	112	148	1,02	875
Valéronitrile		312	406	1,12	969	222	294	1,10	973

TABLEAU 8 (suite)

d-tartrate de di n-hexyle									
Solutés	T _c en °K	383				393			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane	6,41	8,66	1,52	500	5,34	7,34	1,48	500	
n-hexane	13,1	17,8	1,71	600	10,6	14,6	1,68	600	
n-heptane	25,9	35,0	1,95	700	20,4	28,0	1,91	700	
n-octane	50,3	68,0	2,19	800	38,3	52,7	2,15	800	
n-nonane	97,1	131	2,41	900	71,7	98,5	2,37	900	
Formiate d'éthyle	19,7	26,7	0,69	661	15,9	21,9	0,67	661	
Acétate d'éthyle.....	35,2	47,6	0,74	748	27,4	37,7	0,74	747	
Propionate d'éthyle	60,0	81,0	0,84	828	45,7	62,9	0,83	828	
Butyrate d'éthyle.....	106	144	0,94	913	79,0	109	0,93	914	
Valérate d'éthyle.....	205	273	1,06	1 011	148	203	1,05	1 014	
Acétone	21,4	28,9	0,68	673	17,0	23,4	0,68	671	
Méthyléthylcétone	38,7	52,3	0,73	789	30,4	41,7	0,73	791	
Méthyl n-propylcétone.	67,9	91,7	0,84	846	52,2	71,7	0,83	848	
Méthyl n-butylcétone...	133	180	0,88	948	99,2	136	0,88	950	
Acétate de méthyle....	22,3	30,2	0,69	677	17,4	23,9	0,68	676	
Acétate d'éthyle.....	35,9	48,5	0,78	748	27,5	37,8	0,78	748	
Acétate de n-propyle...	67,3	90,9	0,81	842	50,2	68,9	0,82	843	
Acétate de n-butyle....	131	177	0,89	942	94,8	130	0,90	943	
Acétate de n-amyle....	248	334	0,96	1 039	174	239	0,98	1 041	
Benzène	41,8	56,5	0,73	773	33,3	45,7	0,70	777	
Toluène	83,8	113	0,86	878	64,2	88,2	0,84	881	
Éthylbenzène	150	203	1,01	965	112	154	0,99	970	
n-propylbenzène.....	262	354	1,16	1 048	190	262	1,14	1 054	
n-butylbenzène.....	501	677	1,28	1 146	353	485	1,26	1 152	
Acétonitrile	31,3	42,3	0,99	732	25,0	34,4	0,96	733	
Propionitrile	48,4	65,4	0,99	795	37,8	52,0	0,97	798	
Butyronitrile.....	84,2	114	0,99	878	64,2	88,3	0,97	882	
Valéronitrile	163	220	1,07	977	121	166	1,05	982	

TABLEAU 8 (*fin*)

d-tartrate de di n-hexyle									
Solutés	T _c en °K	103				413			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane		4,45	6,22	1,48	500	3,77	5,35	1,46	500
n-hexane		8,75	12,2	1,64	600	7,34	10,4	1,59	600
n-heptane		16,2	22,7	1,87	700	13,3	18,8	1,81	700
n-octane		29,6	41,4	2,11	800	23,7	33,7	2,03	800
n-nonane		53,6	74,8	2,35	900	41,6	59,0	2,28	900
Formiate d'éthyle.....		13,0	18,2	0,66	660	10,5	15,0	0,65	660
Acétate d'éthyle.....		21,7	30,4	0,73	747	17,2	24,4	0,72	746
Propionate d'éthyle		35,5	49,6	0,82	828	27,3	38,7	0,82	829
Butyrate d'éthyle.....		59,7	83,4	0,92	916	45,0	63,9	0,92	917
Valérate d'éthyle.....		108	151	1,05	1 017	79,7	113	1,05	1 019
Acétone		13,7	19,1	0,67	669	11,0	15,5	0,68	666
Méthyléthylcétone		24,1	33,6	0,72	794	19,1	27,2	0,72	797
Méthyl n-propylcétone..		40,4	56,4	0,82	850	31,3	44,5	0,83	853
Méthyl n-butylcétone...		74,6	104	0,87	953	56,1	79,6	0,89	956
Acétate de méthyle....		13,7	19,1	0,68	674	11,5	16,4	0,65	672
Acétate d'éthyle.....		21,1	29,5	0,79	747	17,4	24,7	0,76	747
Acétate de n-propyle...		37,6	52,5	0,83	843	30,2	42,9	0,80	844
Acétate de n-butyle....		69,0	96,4	0,92	945	53,9	76,4	0,89	947
Acétate de n-amyle....		123	173	0,99	1 044	95,0	135	0,96	1 046
Benzène		26,7	37,2	0,70	780	21,2	30,1	0,70	784
Toluène		49,9	69,7	0,84	885	38,7	54,9	0,83	889
Éthylbenzène		84,7	118	0,99	974	64,1	90,9	0,99	979
n-propylbenzène.....		140	196	1,14	1 060	104	147	1,14	1 066
n-butylbenzène.....		253	353	1,27	1 158	181	258	1,28	1 165
Acétonitrile		20,3	28,3	0,93	734	16,4	23,2	0,92	735
Propionitrile		30,2	42,2	0,94	801	23,7	33,7	0,94	802
Butyronitrile.....		49,9	69,8	0,95	885	38,5	54,6	0,95	989
Valéronitrile		91,0	127	1,04	986	68,4	97,1	1,05	991

TABLEAU 9

d-tartrate de di n-heptyle									
Solutés	T _c en °K	343				353			
		V _g	K _s	γ^0_{π}	I	V _g	K _s	γ^0_{π}	I
n-pentane	16,1	19,7	1,40	500	13,2	16,5	1,35	500	
n-hexane	37,6	46,0	1,61	600	29,6	37,1	1,55	600	
n-heptane	86,2	106	1,81	700	65,3	81,7	1,75	700	
n-octane	197	242	1,97	800	143	179	1,91	800	
n-nonane	452	554	2,08	900	315	394	2,03	900	
Formiate d'éthyle.....	54,0	66,2	0,71	642	41,6	52,0	0,67	642	
Acétate d'éthyle.....	114	139	0,72	732	83,9	105	0,70	732	
Propionate d'éthyle....	218	267	0,81	811	156	195	0,78	811	
Butyrate d'éthyle.....	442	541	0,88	896	307	384	0,85	897	
Valérate d'éthyle.....									
Acétone	58,7	72,0	0,70	653	44,8	56,1	0,68	653	
Méthyléthylcétone	119	146	0,74	733	88,7	111	0,72	735	
Méthyl n-propylcétone..	240	294	0,82	823	172	216	0,80	823	
Méthyl n-butylcétone...	553	678	0,81	923	382	479	0,80	924	
Acétate de méthyle....	59,8	73,3	0,71	656	47,0	58,8	0,67	655	
Acétate d'éthyle.....	109	133	0,81	728	83,2	104	0,76	728	
Acétate de n-propyle ...	235	288	0,82	830	173	217	0,77	830	
Acétate de n-butyle....	533	653	0,87	920	380	475	0,82	921	
Acétate de n-amyle.....									
Benzène	136	167	0,65	754	103	129	0,63	757	
Toluène	318	390	0,76	858	232	290	0,73	860	
Éthylbenzène	651	798	0,89	941	457	572	0,86	944	
n-propylbenzène.....									
n-butylbenzène.....									
Acétonitrile	105	128	0,90	721	77,0	96,3	0,88	721	
Propionitrile	151	185	0,99	726	111	139	0,99	768	
Butyronitrile.....	291	357	1,02	846	209	262	0,98	848	
Valéronitrile	657	805	1,06	943	451	564	1,03	946	

TABLEAU 9 (suite)

d-tartrate de di n-heptyle									
Solutés	T _c en °K	363				373			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane	10,2	13,0	1,37	500	8,42	10,9	1,33	500	
n-hexane	22,1	28,2	1,56	600	17,7	23,1	1,50	600	
n-heptane	47,1	60,1	1,76	700	36,5	47,5	1,69	700	
n-octane	98,9	126	1,94	800	73,9	96,1	1,88	800	
n-nonane	207	265	2,09	900	150	195	2,02	900	
Formiate d'éthyle.....	30,7	39,2	0,69	643	25,2	32,7	0,64	643	
Acétate d'éthyle.....	60,2	76,8	0,71	731	45,7	59,4	0,70	730	
Propionate d'éthyle....	109	139	0,80	811	80,7	105	0,78	811	
Butyrate d'éthyle.....	206	263	0,88	897	149	193	0,86	898	
Valérate d'éthyle.....	432	551	0,97	994	300	390	0,95	995	
Acétone	33,4	42,6	0,68	652	26,0	33,8	0,67	652	
Méthyléthylcétone	64,0	81,7	0,72	737	48,7	63,3	0,71	738	
Méthyl n-propylcétone..	120	154	0,81	825	89,1	116	0,80	826	
Méthyl n-butylcétone...	256	327	0,82	926	182	237	0,82	928	
Acétate de méthyle....	33,9	43,3	0,69	655	26,6	34,5	0,67	655	
Acétate d'éthyle.....	58,2	74,3	0,79	728	44,5	58,0	0,76	728	
Acétate de n-propyle...	117	150	0,81	829	87,4	114	0,78	828	
Acétate de n-butyle....	247	315	0,87	922	177	231	0,85	924	
Acétate de n-amyle....					355	462	0,88	1 019	
Benzène	74,7	95,3	0,64	760	57,5	74,7	0,63	763	
Toluène	162	206	0,75	863	120	156	0,74	866	
Éthylbenzène	307	392	0,88	948	221	287	0,87	952	
n-propylbenzène.....	572	731	1,00	1 031	400	520	0,99	1 035	
n-butylbenzène.....					799	1 039	1,07	1 132	
Acétonitrile	55,2	70,4	0,91	720	42,1	54,7	0,90	720	
Propionitrile	79,5	101	1,00	769	60,7	79,0	0,98	771	
Butyronitrile.....	146	186	0,99	850	108	140	0,97	853	
Valéronitrile	302	385	1,06	949	217	282	1,04	951	

TABLEAU 9 (suite)

d-tartrate de di n-heptyle									
Solutés	T _c en °K	383				393			
		V _g	K _s	γ ^o _π	I	V _g	K _s	γ ^o _π	I
n-pentane	6,72	8,90	1,33	500	5,75	7,75	1,27	500	
n-hexane	13,8	18,2	1,50	600	11,3	15,3	1,45	600	
n-heptane	27,3	36,2	1,70	700	21,9	29,5	1,64	700	
n-octane	53,3	70,6	1,90	800	41,2	55,5	1,84	800	
n-nonane	104	138	2,06	900	78,3	106	2,00	900	
Formiate d'éthyle	18,4	24,4	0,68	643	15,2	20,5	0,64	644	
Acétate d'éthyle.....	33,1	43,9	0,73	730	26,4	35,6	0,70	729	
Propionate d'éthyle....	57,2	75,8	0,81	811	44,7	60,3	0,78	811	
Butyrate d'éthyle.....	103	136	0,89	898	78,7	106	0,85	899	
Valérate d'éthyle.....	201	266	0,99	997	149	201	0,96	999	
Acétone	19,6	26,0	0,68	651	16,1	21,7	0,66	651	
Méthyléthylcétone	35,9	47,6	0,73	740	28,7	38,7	0,71	742	
Méthyl n-propylcétone..	64,2	85,1	0,82	828	50,2	67,6	0,80	829	
Méthyl n-butylcétone...	127	169	0,85	929	96,5	130	0,83	931	
Acétate de méthyle....	20,1	26,7	0,68	654	16,1	21,7	0,68	653	
Acétate d'éthyle.....	33,2	44,0	0,77	728	26,0	35,0	0,77	728	
Acétate de n-propyle...	63,4	84,0	0,79	827	48,3	65,2	0,79	826	
Acétate de n-butyle....	125	165	0,86	925	92,3	124	0,86	926	
Acétate de n-amyle....	242	321	0,90	1 022	174	235	0,90	1 025	
Benzène	42,5	55,9	0,70	766	33,4	45,0	0,65	769	
Toluène	84,9	112	0,77	869	64,2	86,6	0,77	873	
Éthylbenzène	153	203	0,90	956	113	152	0,91	960	
n-propylbenzène.....	268	355	1,03	1 040	193	261	1,04	1 045	
n-butylbenzène.....	518	687	1,12	1 137	363	489	1,14	1 143	
Acétonitrile	30,7	40,6	0,93	719	24,7	33,3	0,90	719	
Propionitrile	44,2	58,5	1,00	773	35,4	47,8	0,95	775	
Butyronitrile.....	77,1	102	0,99	855	60,2	81,2	0,95	858	
Valéronitrile	150	199	1,06	954	113	153	1,03	957	

TABLEAU 9 (*fin*)

d-tartrate de di n-heptyle									
Solutés	T _c en °K	403				413			
		V _g	K _s	γ° _π	I	V _g	K _s	γ° _π	I
n-pentane		4,82	6,61	1,25	500	4,24	5,91	1,18	500
n-hexane		9,36	12,8	1,40	600	7,83	10,9	1,36	600
n-heptane		17,5	24,0	1,59	700	14,3	19,9	1,54	700
n-octane		32,0	43,9	1,79	800	25,5	35,5	1,73	800
n-nonane		59,1	81,1	1,95	900	45,5	63,3	1,90	900
Formiate d'éthyle.....		12,5	17,1	0,63	644	10,2	14,2	0,62	646
Acétate d'éthyle.....		20,8	28,6	0,69	729	16,4	22,9	0,69	727
Propionate d'éthyle		34,5	47,4	0,77	811	26,7	37,2	0,77	811
Butyrate d'éthyle.....		59,1	81,0	0,85	899	44,5	62,0	0,85	900
Valérate d'éthyle.....		110	151	0,95	1 001	79,5	111	0,96	1 003
Acétone		13,0	17,8	0,65	651	10,6	14,8	0,65	651
Méthyléthylcétone		22,7	31,2	0,70	744	18,2	25,3	0,69	746
Méthyl n-propylcétone..		38,8	53,3	0,79	831	30,4	42,3	0,78	832
Méthyl n-butylcétone...		72,9	99,9	0,83	933	55,3	77,0	0,83	935
Acétate de méthyle....		13,1	18,0	0,66	653	10,8	15,0	0,64	652
Acétate d'éthyle.....		20,6	28,2	0,75	728	16,7	23,2	0,73	727
Acétate de n-propyle ...		37,4	51,3	0,77	825	29,7	41,3	0,75	824
Acétate de n-butyle....		69,4	95,2	0,84	928	53,9	75,1	0,82	929
Acétate de n-amyle....		127	175	0,89	1 029	96,3	134	0,87	1 033
Benzène		27,6	37,8	0,63	773	22,0	30,7	0,62	776
Toluène		51,9	71,2	0,74	876	40,1	55,8	0,74	880
Éthylbenzène		88,5	121	0,87	965	66,9	93,3	0,87	970
n-propylbenzène.....		148	203	0,99	1 050	110	153	0,99	1 055
n-butylbenzène.....		270	370	1,10	1 149	194	270	1,10	1 155
Acétonitrile		19,7	27,1	0,88	718	15,8	22,0	0,88	718
Propionitrile		28,0	38,4	0,93	777	22,2	31,0	0,93	779
Butyronitrile.....		46,8	64,2	0,93	861	36,2	50,5	0,93	864
Valéronitrile		86,0	118	1,01	960	64,7	90,2	1,02	964

En ce qui concerne les indices de rétention, le problème est légèrement différent. En principe ils sont déterminés selon le mode opératoire préconisé par Kováts. Pour ce faire on introduit dans l'appareil un mélange composé du soluté (*i*) dont on veut calculer l'indice et de deux paraffines normales à nombre pair d'atomes de carbone, dont les V_g encadrent celui du soluté (*i*). On porte ensuite les valeurs respectives des volumes de rétention ou mieux des distances réduites de rétention dans une forme modifiée de l'équation (XVI) :

$$I = 100 z + 100 n \frac{\log_{10} (V_{g_i} / V_{g_z})}{\log_{10} (V_{g_z} / V_{g_{z+n}})} = 100 z + 100 n \frac{\log_{10} (d'_{R_i} / d'_{R_z})}{\log_{10} (d'_{R_z} / d'_{R_{z+n}})}.$$

Ayant eu connaissance de l'important développement des indices de rétention alors qu'une grande partie de notre travail expérimental se trouvait effectuée, nous n'avons pu suivre le mode opératoire de Kováts pour leur détermination.

Comme nous l'avons vu précédemment (p.26 à 41) nous disposons des valeurs de V_g pour chacun de nos solutés sur toutes les phases aux diverses températures; il est donc possible de porter les valeurs de V_{g_i} , V_{g_z} , et $V_{g_{z+n}}$ dans l'équation (XVI). Mais il convient de remarquer que cette façon d'opérer cumule sur *I* les erreurs expérimentales faites sur chacun des volumes de rétention spécifiques. En vue de tourner cette difficulté, nous avons pensé utiliser l'équation (V) donnant la variation de V_g en fonction de la température :

$$(V) \quad \log_{10} V_g = A + \frac{B}{T}.$$

Les coefficients $A_i B_i$, $A_z B_z$ et $A_{z+n} B_{z+n}$, déterminés par ailleurs à l'aide d'une calculatrice électronique en appliquant la méthode des moindres carrés, permettent de calculer avec le maximum de précision les valeurs des volumes de rétention spécifiques de chacun des solutés. L'équation (XVI) devient alors (pour plus de détail voir p. 63) :

$$(L) \quad I = 100 z + 100 n \left[\frac{(B_i - B_z) + (A_i - A_z) T}{(B_{z+n} - B_z) + (A_{z+n} - A_z) T} \right].$$

3,3 INFLUENCE DE L'HOMOLOGIE DES PHASES FIXES SUR LA VARIATION DES GRANDEURS CHROMATOGRAPHIQUES ET THERMODYNAMIQUES

Pour étudier l'influence de l'homologie des phases fixes sur les diverses grandeurs déterminées, il est assez difficile d'utiliser les tableaux précédents. C'est la raison pour laquelle il nous a paru plus judicieux de grouper les valeurs obtenues dans un nouveau tableau (tabl. 10) où ces valeurs figurent pour chacun des solutés étalons, en fonction des divers esters tartriques utilisés comme phases stationnaires.

Dans ce tableau figure une nouvelle grandeur, le volume de rétention absolu par molécule gramme de phase fixe (V_{mol}). Les raisons qui nous ont incité à effectuer sa détermination uniquement pour les solutés étalons seront données au chapitre suivant, lors de l'étude de sa variation en fonction de divers paramètres.

TABLEAU 10

Phases fixes T _c en °K	343					413					
	d-tartrate de :	V _g	V _{mol}	K _s	γ° _π	I	V _g	V _{mol}	K _s	γ° _π	I
Heptane											
di n-butyle....	54,4	17 910	71,8	3,89	700	10,7	4 230	16,0	2,72	700	
di n-amyle	69,0	25 170	88,4	2,77	700	12,4	5 460	18,1	2,11	700	
di n-hexyle....	78,2	31 280	97,8	2,20	700	13,3	6 390	18,8	1,81	700	
di n-heptyle ...	86,2	37 510	106	1,81	700	14,3	7 480	19,9	1,54	700	
Propionate d'éthyle											
di n-butyle....	234	77 020	309	0,99	888	29,4	11 670	44,1	0,93	883	
di n-amyle	240	87 640	308	0,87	855	29,8	13 090	43,3	0,82	855	
di n-hexyle....	223	89 020	269	0,86	826	27,3	13 150	38,7	0,82	829	
di n-heptyle ...	218	94 720	267	0,81	811	26,7	14 000	37,2	0,77	811	
Méthyl n-propylcétone											
di n-butyle....	273	89 810	360	0,96	909	34,6	13 733	51,9	0,91	912	
di n-amyle	271	98 830	347	0,87	870	34,6	15 200	50,3	0,82	881	
di n-hexyle....	248	99 050	310	0,87	839	31,3	15 080	44,5	0,83	853	
di n-heptyle ...	240	104 300	294	0,82	823	30,4	15 940	42,3	0,78	832	
Acétate de n-propyle											
di n-butyle....	262	86 250	346	0,98	903	32,9	13 060	49,3	0,89	905	
di n-amyle	266	97 010	340	0,87	869	32,8	14 410	47,6	0,81	873	
di n-hexyle....	246	98 290	307	0,86	839	30,2	14 550	42,9	0,80	844	
di n-heptyle ...	235	102 300	288	0,82	830	29,7	15 570	41,3	0,75	824	
Éthylbenzène											
di n-butyle....	536	176 600	708	1,43	994	59,0	23 420	88,5	1,30	1 009	
di n-amyle	619	228 900	793	1,12	973	65,7	28 860	95,5	1,06	995	
di n-hexyle....	616	246 200	770	1,02	950	64,1	30 880	90,9	0,99	979	
di n-heptyle ...	651	283 400	798	0,89	941	66,9	35 070	93,3	0,87	970	
Butyronitrile											
di n-butyle....	376	123 800	497	1,05	949	46,0	18 260	69,0	0,97	964	
di n-amyle	358	130 600	459	0,99	905	44,4	19 500	64,6	0,91	926	
di n-hexyle....	311	124 400	389	1,04	866	38,5	18 500	54,6	0,95	989	
di n-heptyle ...	291	126 800	357	1,02	846	36,2	18 980	50,5	0,93	864	

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Le présent chapitre a pour objet l'étude de l'influence qu'exercent, sur les diverses grandeurs chromatographiques et thermodynamiques déterminées précédemment, trois facteurs essentiels, à savoir : la température, le nombre z_i d'atomes de carbone des solutés et le nombre z_f d'atomes de carbone des phases fixes. Le second paramètre sera traité brièvement en raison des nombreux travaux publiés le concernant. Nous nous attarderons plus longuement sur le premier, où nous apporterons des développements nouveaux, et sur le troisième qui, jusqu'alors, à notre connaissance, n'a fait l'objet d'aucune étude expérimentale systématique.

Pour conclure, il nous a semblé intéressant de préciser quelque peu la notion de polarité des phases, à laquelle nous avons fait appel dans la première partie de ce travail.

4,1 VOLUME DE RÉTENTION SPÉCIFIQUE V_g 4,11 Variation de V_g en fonction de la température pour une phase et un soluté donnés.

LITTLEWOOD, PHILLIPS et PRICE [17], qui introduisirent cette grandeur, donnèrent l'expression de sa variation en fonction de la température :

$$(V) \quad \log_{10} V_g = A + \frac{B}{T} = A + \frac{B}{\theta + 273}.$$

Dans cette équation, B est une constante caractéristique du couple soluté/solvant. On a pu montrer que ce coefficient a une signification précise. En effet, il est lié à l'enthalpie molaire $\Delta H^0_{v \rightarrow s}$ de dissolution du soluté pur pris à l'état de vapeur dans une quantité infinie de phase fixe considérée comme solvant, par la relation :

$$\Delta H^0_{v \rightarrow s} = -2,3 RB + RT^2 \frac{d}{dT} \log_{10} \rho_f.$$

Le second terme de cette équation peut se calculer connaissant le coefficient de dilatation du volume de la phase fixe. Si la densité varie peu avec la température, la relation précédente se ramène à :

$$(XXXVII) \quad \Delta H_{v \rightarrow s}^0 = -2,3 \text{ RB}$$

et (V) peut alors se mettre sous la forme :

$$(XXXVIII) \quad \log_{10} V_g = A - \Delta H_{v \rightarrow s}^0 / 2,3 \text{ RT}_c.$$

En raison de l'importance de V_g , tant intrinsèquement que par ses rapports avec $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$, il nous a paru intéressant de donner les valeurs des coefficients A et B pour chacun des couples soluté-phase fixe étudiés (voir tabl. 11). Ceci est justifié par le fait que, compte tenu des erreurs de manipulation, la linéarité de toutes nos représentations :

$$\log_{10} V_g \text{ expérimentaux} = f\left(\frac{1}{T}\right)$$

est satisfaisante dans le domaine de températures choisi.

Il n'est pas question de faire de tels calculs autrement qu'avec une machine électronique. Ils ont été effectués par le Service de Mécanique de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique à l'aide d'une calculatrice C.A.B. 500 de la Société pour l'Exploitation des Procédés S.E.A. (S.E.P.S.E.A.) en appliquant la méthode des moindres carrés.

Ne peut-on pas améliorer la linéarité de la représentation expérimentale ? Dans ce cas, AMBROSE, KEULEMANS et PURNELL [2] recommandent d'utiliser une équation d'ANTOINE du type :

$$(VI) \quad \log_{10} V_g = A' + \frac{B'}{\theta + C'}$$

avec $C' \neq 273$.

En fait la machine se révéla insuffisante lorsqu'on tenta de déterminer les coefficients A' , B' et C' de l'équation (VI), même en utilisant les valeurs A et B du tableau 11 comme grandeurs approchées. Il aurait fallu que les valeurs expérimentales de V_g fussent connues avec une précision bien supérieure à celle obtenue, ce qui aurait nécessité l'utilisation d'appareils dits « de précision », non commercialisés à ce jour et dont le maniement est assez délicat. De toute manière, il convient de noter que, le plus souvent, l'équation (V) en $\frac{1}{T}$, c'est-à-dire en $\frac{1}{\theta + 273}$ est très suffisamment approchée pour accéder, comme nous l'avons déjà signalé, à l'enthalpie molaire $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$ ou encore pour atteindre d'autres grandeurs thermodynamiques, ce que nous verrons dans les paragraphes suivants.

TABLEAU 11

*Variation du volume de rétention spécifique en fonction de la température*Coefficients A et B de l'équation $\log_{10} V_g = A + \frac{B}{T}$

d-tartrate de	di n-butyle		di n-amyle	
	A	B	A	B
n-pentane.....	— 1,7389	948,15	— 1,9970	1 065,05
n-hexane	— 2,0988	1 190,09	— 2,2880	1 291,61
n-heptane.....	— 2,4119	1 418,06	— 2,5174	1 490,81
n-octane	— 2,6885	1 631,01	— 2,7869	1 702,76
n-nonane	— 2,8857	1 811,97	— 3,0561	1 914,56
Formiate d'éthyle.....	— 2,5415	1 496,30	— 2,4329	1 446,92
Acétate d'éthyle.....	— 2,7057	1 648,76	— 2,7592	1 666,84
Propionate d'éthyle.....	— 2,9168	1 808,24	— 2,9370	1 820,41
Butyrate d'éthyle.....	— 3,1505	1 985,75	— 3,1201	1 983,92
Valérate d'éthyle.....	— 3,1515	2 089,57	— 3,3041	2 162,24
Acétone	— 2,4973	1 497,68	— 2,4927	1 484,66
Méthyléthylcétone	— 2,6487	1 644,41	— 2,4382	1 563,35
Méthyl n-propylcétone	— 2,8612	1 813,71	— 2,8156	1 796,62
Méthyl n-butylcétone	— 3,1188	2 018,14	— 3,0599	2 001,51
Acétate de méthyle.....	— 2,4648	1 480,70	— 2,4958	1 488,73
Acétate d'éthyle.....	— 2,7009	1 645,27	— 2,7091	1 648,16
Acétate de n-propyle.....	— 2,8588	1 806,24	— 2,9112	1 828,04
Acétate de n-butyle.....	— 3,0407	1 981,24	— 3,1592	2 032,01
Acétate de n-amyle.....	— 3,2807	2 178,53	— 3,3770	2 224,04
Benzène	— 2,3667	1 523,07	— 2,4848	1 581,12
Toluène	— 2,6488	1 736,41	— 2,7355	1 788,62
Éthylbenzène	— 2,8911	1 922,67	— 2,9295	1 958,57
n-propylbenzène	— 2,9989	2 050,54	— 3,0317	2 087,88
n-butylbenzène	— 3,2917	2 267,56	— 3,2640	2 283,02
Acétonitrile.....	— 2,5274	1 588,52	— 2,5399	1 578,52
Propionitrile	— 2,6452	1 693,66	— 2,6149	1 673,10
Butyronitrile	— 2,7774	1 831,11	— 2,7664	1 821,57
Valéronitrile	— 2,8907	1 978,14	— 2,8925	1 977,56

TABLEAU 11 (suite)

d-tartrate de	di n-hexyle		di n-heptyle	
	A	B	A	B
n-pentane.....	— 2,2324	1 161,98	— 2,3226	1 212,00
n-hexane	— 2,4097	1 350,85	— 2,5295	1 409,74
n-heptane.....	— 2,6785	1 567,45	— 2,7603	1 612,42
n-octane	— 2,9511	1 782,91	— 3,0458	1 833,39
n-nonane	— 3,2767	2 017,71	— 3,3200	2 050,58
Formiate d'éthyle.....	— 2,5891	1 489,92	— 2,5695	1 475,79
Acétate d'éthyle.....	— 2,9070	1 708,17	— 2,9319	1 711,24
Propionate d'éthyle.....	— 3,0172	1 838,17	— 3,0626	1 852,30
Butyrate d'éthyle.....	— 3,2034	2 004,51	— 3,2556	2 023,79
Valérate d'éthyle.....	— 3,3419	2 165,94	— 3,4029	2 191,05
Acétone	— 2,8429	1 600,83	— 2,6500	1 515,78
Méthyléthylcétone	— 2,7657	1 669,35	— 2,6608	1 619,26
Méthyl n-propylcétone.....	— 2,8977	1 813,16	— 2,9466	1 826,53
Méthyl n-butylcétone.....	— 3,1256	2 012,67	— 3,2061	2 039,71
Acétate de méthyle.....	— 2,7972	1 587,90	— 2,6898	1 533,94
Acétate d'éthyle.....	— 2,8805	1 698,41	— 2,8477	1 676,96
Acétate de n-propyle.....	— 3,0180	1 854,30	— 3,0060	1 845,41
Acétate de n-butyle.....	— 3,2515	2 054,61	— 3,2350	2 045,98
Acétate de n-amyle.....	— 3,4302	2 229,85	— 3,2982	2 178,81
Benzène	— 2,5263	1 590,08	— 2,5869	1 619,81
Toluène	— 2,8222	1 819,38	— 2,8708	1 844,31
Éthylbenzène	— 3,0087	1 987,57	— 2,9993	1 990,58
n-propylbenzène	— 3,1043	2 115,38	— 3,1826	2 154,42
n-butylbenzène	— 3,3615	2 321,96	— 3,3699	2 334,95
Acétonitrile	— 2,6610	1 596,02	— 2,8651	1 674,38
Propionitrile	— 2,7093	1 685,14	— 2,7559	1 692,18
Butyronitrile	— 2,8521	1 831,32	— 2,9057	1 841,84
Valéronitrile	— 3,0499	2 016,38	— 3,1413	2 042,87

En outre, la connaissance du coefficient B de l'équation (V) permet d'aborder un problème nouveau, celui de la variation $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$ en fonction soit de z_i , nombre d'atomes de carbone des solutés, soit de z_f , nombre d'atomes de carbone de la phase fixe.

a) Si considérant une phase donnée et toutes les séries de solutés, on porte sur un même graphique les valeurs de $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$ qui, ainsi qu'on l'a vu, sont liées au coefficient B de l'équation (V), on remarque que les représentations $\Delta H_{v \rightarrow s}^0 = f(z_i)$ obtenues pour chaque série sont des courbes croissantes très tendues, pratiquement des

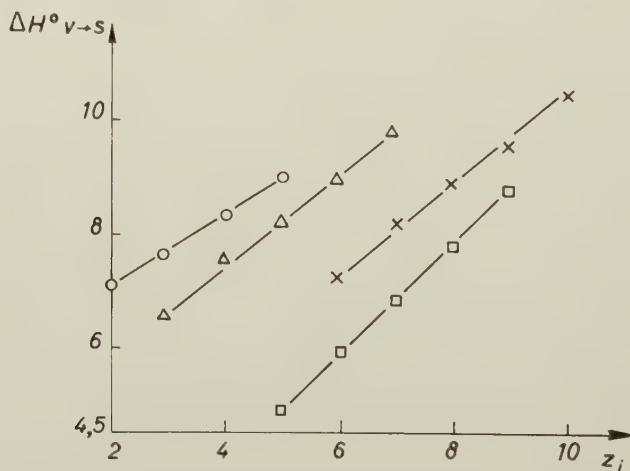


Fig. 5. — Variation de l'enthalpie molaire $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$ en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone des solutés (Phase stationnaire : d-tartrate de di n-amyle)

- — nitriles.
- △ — cétones, esters éthylliques, acétates.
- × — hydrocarbures benzéniques.
- — alcanes.

droites aux erreurs d'expériences près, sauf peut-être pour les nitriles, composés très polaires pour lesquels semble se manifester une légère courbure à concavité tournée vers le haut. A titre d'exemple, la *figure 5* représente les résultats obtenus sur d-tartrate de di n-amyle : on notera que la droite des cétones et des acétates est pratiquement confondue avec celle des esters éthylliques.

En conclusion, on peut dire que l'enthalpie molaire de dissolution des solutés à l'état de vapeur dans une quantité infinie de phase fixe varie proportionnellement à la masse moléculaire de ceux-ci.

b) Dans le cas d'une série homologue de phases fixes, la courbe $\Delta H_{v \rightarrow s}^0 = f(z_f)$ relative à un soluté donné (étalon de série) est, là encore, très tendue, croissante et de concavité dirigée vers le bas, mais la pente est d'autant plus accentuée que le

soluté est moins polaire. Cette dernière particularité se voit nettement sur la *figure 6*, où du d-tartrate de di n-butyle au d-tartrate de di n-heptyle, l'enthalpie molaire $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$ correspondant à l'heptane croît régulièrement alors qu'elle reste pratiquement constante pour le butyronitrile.

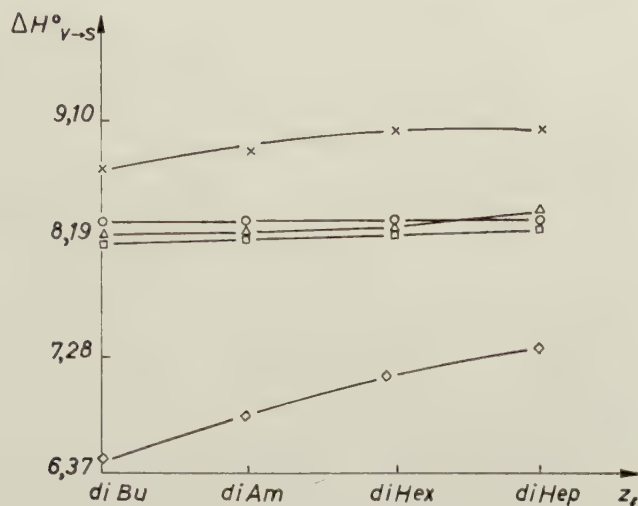


Fig. 6. — Variation de l'enthalpie molaire $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$ en fonction du nombre z_f d'atomes de carbone des phases stationnaires

- — nitriles.
- — esters éthyliques, acétates.
- × — hydrocarbures benzéniques.
- ◇ — alcanes.
- — cétones.

4,12 Variation de V_g en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone des solutés pour une phase et une température données.

Cette variation très connue a fait l'objet d'une étude dans un chapitre précédent (voir p. 9) et n'appelle ici aucun commentaire nouveau. Les valeurs expérimentales obtenues obéissent de manière satisfaisante à la linéarité de la représentation, à l'exception des premiers termes qui, comme il est de règle, s'en écartent quelque peu.

4,13 Variation de V_g en fonction du nombre z_f d'atomes de carbone des phases fixes pour un soluté et une température données.

Par analogie avec la représentation utilisée pour l'étude de la variation de V_g en fonction du nombre d'atomes de carbone des solutés, nous avons tracé la variation $\log_{10} V_g = f(z_f)$. Les logarithmes des valeurs extraites des tableaux 1 à 13 permettent, pour chaque étalon de série, la construction des *figures 7 à 12*. On remarque que les courbes sont très tendues et presque assimilables à des droites à hautes températures mais manifestent une certaine courbure à basse température et du côté des phases à bas poids moléculaire.

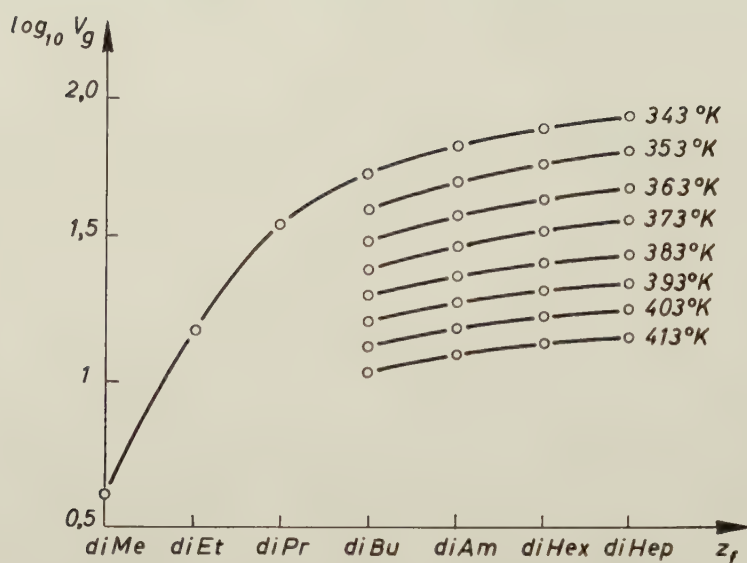


Fig. 7. — Variation du logarithme du volume de rétention spécifique du n-heptane en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes

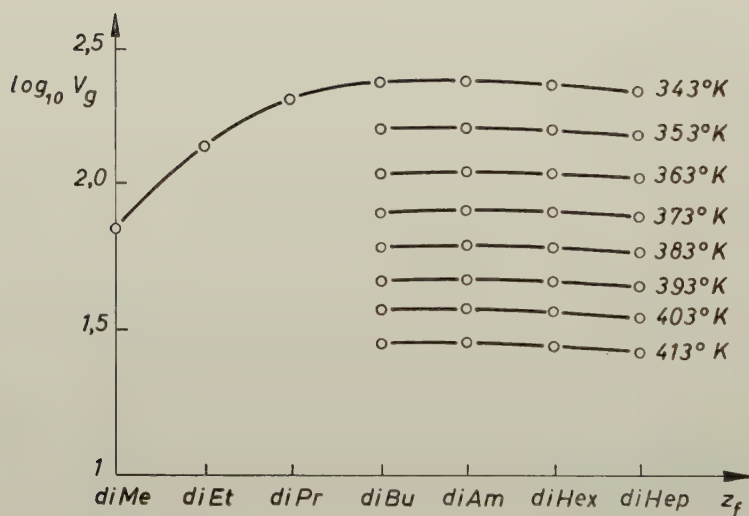


Fig. 8. — Variation du logarithme du volume de rétention spécifique du propionate d'éthyle en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes



Fig. 9. — Variation du logarithme du volume de rétention spécifique de la méthyl n-propylcétone en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes

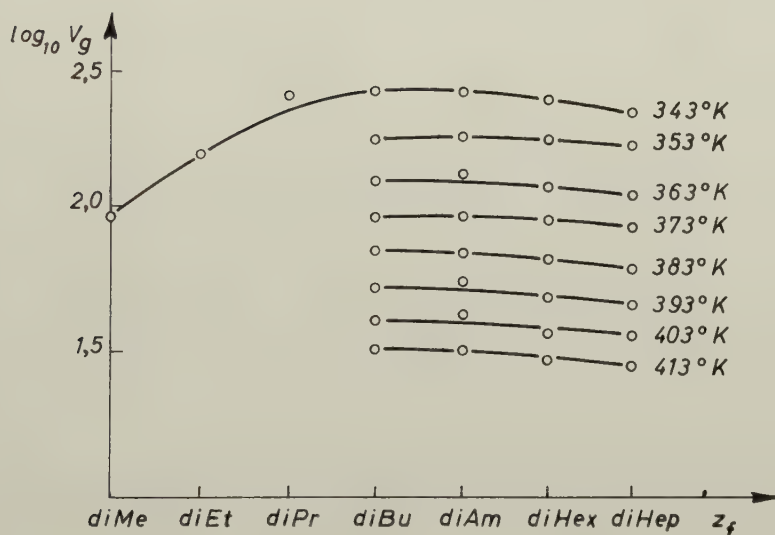


Fig. 10. — Variation du logarithme du volume de rétention spécifique de l'acétate de n-propyle en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes



Fig. 11. — Variation du logarithme du volume de rétention spécifique de l'éthylbenzène en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes

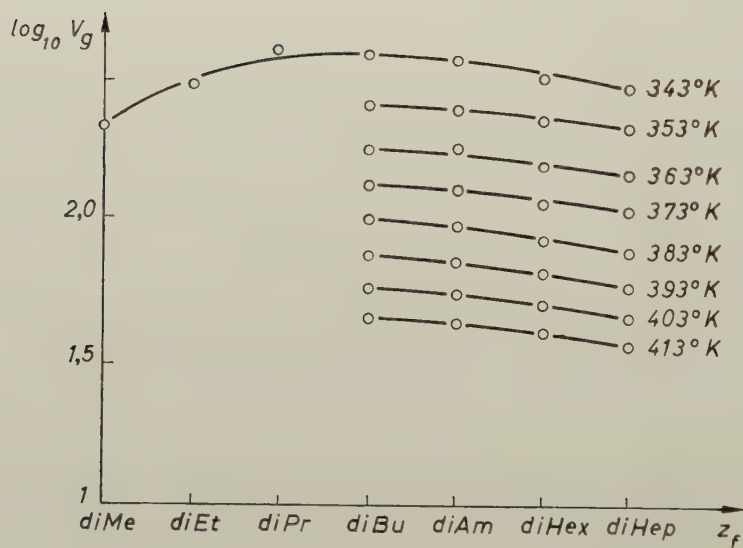


Fig. 12. — Variation du logarithme du volume de rétention spécifique du butyronitrile en fonction du nombre d'atomes de carbone des phases fixes

L'heptane et l'éthylbenzène, composés respectivement apolaire et polarisable, conduisent dans le domaine des températures étudié à des courbes dont la pente en chaque point est positive. C'est l'inverse pour le butyronitrile, composé polaire. Dans le cas des autres étalons, possédant des polarités se situant entre celles des deux cas précédents, la variation apparaît plus complexe et il semble que la fonction passe par un maximum à toute température pour le d-tartrate de di n-butyle.

En vue de confirmer l'allure générale de ces courbes, il a été procédé à plusieurs déterminations complémentaires en utilisant les d-tartrates de di n-propyle, de diéthyle et de diméthyle. Mais en raison de la volatilité de ces composés, les essais n'ont pu être conduits qu'à 343° K. Les points obtenus confirment l'amorce de courbure annoncée précédemment.

En conclusion, la non-linéarité des représentations $\log_{10} V_g = f(z_f)$ est un obstacle au calcul *a priori* du comportement chromatographique d'un soluté sur une phase, connaissant le comportement du même soluté sur une autre phase appartenant à la même série homologue. A cet égard, la situation est donc moins favorable que celle relative au comportement d'une série de solutés sur une seule phase.

4,2 VOLUME DE RÉTENTION ABSOLU PAR MOLÉCULE GRAMME DE PHASE FIXE V_{mol}

4,21 Variation de V_{mol} en fonction de la température pour une phase fixe et un soluté donnés.

Le volume de rétention absolu par molécule gramme de phase fixe, tel qu'il a été défini par CHOVIN et LEBBE [6], ne peut avoir, comme $\log_{10} V_g$, une variation linéaire en fonction de $\frac{1}{T_c}$ puisqu'il n'est pas ramené à 0° C. Il aura, en revanche, une variation analogue à celle de V_N .

4,22 Variation de V_{mol} en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone des solutés, pour une phase fixe et une température données.

La variation $\log_{10} V_{mol}$ en fonction de z_i s'identifie à celle du logarithme du volume de rétention spécifique, les droites subissant simplement une translation due aux coefficients M_f et T_c qui s'introduisent dans la formule (VII). C'est la raison pour laquelle nous n'estimons pas nécessaire de faire figurer les valeurs de V_{mol} dans les tableaux 6, 7, 8 et 9.

4,23 Variation de V_{mol} en fonction du nombre z_f d'atomes de carbone des phases fixes, pour une température et un soluté donnés.

Si l'on considère la variation de $\log_{10} V_{mol}$ en fonction de z_f , on remarque par rapport à $\log_{10} V_g = f(z_f)$, un certain redressement des courbes qui deviennent alors toutes à pentes positives. Ceci est dû à l'influence du coefficient M_f , masse moléculaire des liquides stationnaires, qui croît régulièrement dans une série homologue de ceux-ci.

On peut aborder le problème sous un autre angle, en liant, par exemple, la variation de V_{mol} à celle de γ_{π}^0 . En effet, en multipliant membre à membre les équations (VII) et (XXV), il vient, tous calculs faits :

$$(XXXIX) \quad V_{\text{mol}} = \frac{R}{\pi^0} \cdot \frac{T_c}{\gamma_{\pi}^0}$$

et, pour un soluté et une température donnés, le terme $\frac{RT_c}{\pi^0}$ étant constant, la variation de V_{mol} en fonction de z_f se trouve être l'inverse de celle de γ_{π}^0 qui sera étudiée ultérieurement (p. 55).

En conclusion, si le volume de rétention absolu par molécule gramme de phase fixe est un intermédiaire intéressant pour certains calculs, il ressort de notre travail que cette grandeur n'apporte rien de plus directement exploitable que ne le fait le volume de rétention spécifique.

4,3

COEFFICIENT DE PARTAGE K_s

On est frappé par l'analogie d'écriture des deux expressions liant respectivement le coefficient de partage et le volume de rétention absolu par molécule gramme de phase fixe au volume de rétention spécifique :

$$(XI) \quad K_s = K = V_g \rho_f \frac{T_c}{273};$$

$$(VII) \quad V_{\text{mol}} = V_g M_f \frac{T_c}{273}.$$

En fonction de la température, la variation de ρ_f reste faible vis-à-vis de celle de V_g les allures des deux courbes $K_s = f\left(\frac{1}{T_c}\right)$ et $V_{\text{mol}} = f\left(\frac{1}{T_c}\right)$ seront donc identiques, se ramenant, en définitive, à celle de $V_g \cdot T_c = f\left(\frac{1}{T_c}\right)$.

Dans une série homologue de solutés, $\rho_f \frac{T_c}{273}$, de même que $M_f \frac{T_c}{273}$, restent constants, et K_s , ainsi que V_{mol} , présentent un comportement identique à celui de V_g lorsque z_i varie. En revanche, si, pour une série homologue de phases fixes, K_s varie comme V_g en fonction de z_f , l'incidence de la variation de ρ_f étant faible, il n'en est plus de même pour V_{mol} ainsi qu'on l'a vu précédemment, en raison de l'influence de M_f .

Une étude très complète des propriétés du coefficient de partage ayant été faite par PORTER et ses collaborateurs [25] nous ne jugeons pas nécessaire de développer ici les caractéristiques expérimentales que nous avons trouvées pour cette grandeur.

4,4 COEFFICIENT D'ACTIVITÉ A DILUTION INFINIE γ_{π}^0

4,41 Variation du coefficient d'activité à dilution infinie en fonction de la température, pour une phase et un soluté donnés.

La relation (XXV) que nous avons établie (p. 15) offre la possibilité d'étudier la variation de γ_{π}^0 en fonction de divers facteurs, en particulier de la température. En l'écrivant sous la forme :

$$(XXV \text{ bis}) \quad \gamma_{\pi}^0 = \frac{273}{M_f} \cdot \frac{R}{\pi^0 V_g}$$

on voit que si l'expression $\frac{273}{M_f}$ est constante pour une phase donnée, en revanche, le quotient $\frac{1}{\pi^0 V_g}$ est le produit de deux termes dont l'un, $\frac{1}{\pi^0}$, décroît quand la température augmente alors que le second, $\frac{1}{V_g}$, croît. Il en résulte que γ_{π}^0 a, en fonction de la température, une variation qui dépend de l'importance relative de ces deux termes.

L'expression (XXV bis) peut se mettre sous forme logarithmique :

$$(XL) \quad \log_{10} \gamma_{\pi}^0 = \log_{10} \frac{273}{M_f} - \log_{10} \pi^0 - \log_{10} V_g$$

ou mieux encore sous forme dérivée :

$$(XL \text{ bis}) \quad \frac{d \log_{10} \gamma_{\pi}^0}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \left[\frac{d \log_{10} \pi^0}{d \left(\frac{1}{T} \right)} + \frac{d \log_{10} V_g}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \right],$$

ce qui permet de remplacer l'argument entre crochets par sa valeur calculée.

a) En ce qui concerne $\log_{10} \pi^0$ l'une des relations les mieux adaptées est l'équation de CLAPEYRON :

$$(XLI) \quad \frac{d \pi^0}{d T} = \frac{\Delta H_{l \rightarrow v}^0}{U' - U} \cdot \frac{1}{T},$$

dans laquelle $\Delta H_{l \rightarrow v}^0$ est l'enthalpie molaire de vaporisation du soluté pur, U' le volume molaire de la vapeur saturante, U celui du liquide en équilibre avec sa propre vapeur.

Il faut tenir compte ici de ce que la vapeur n'obéit pas strictement à la loi des gaz parfaits. On peut écrire $U' = \alpha_g RT / \pi^0$ où α_g est un coefficient de correction qui varie à la fois avec la température et la pression. D'un point de vue purement formel, on peut également définir un coefficient α_l calqué sur le précédent et lié au soluté liquide, tel que $U = \alpha_l RT / \pi^0$. Ce coefficient α_l varie lui aussi avec la température et avec la pression. Dans ce qui suit, pour bien manifester que les coefficients α_g et α_l ont été calculés pour la valeur de la pression qui correspond à l'équilibre liquide-vapeur du soluté pur à la température considérée, ils seront notés respectivement $\alpha_{g\pi^0}$ et $\alpha_{l\pi^0}$ et l'on posera pour simplifier l'écriture :

$$\alpha_{g\pi^0} - \alpha_{l\pi^0} = \alpha_{\pi^0}.$$

L'expression (XLI) devient alors :

$$(XLII) \quad \frac{d \pi^0}{\pi^0} = \frac{\Delta H_{l \rightarrow v}^0}{\alpha \pi^0} \cdot \frac{dT}{RT^2}.$$

En remarquant d'une part que $\frac{d\pi^0}{\pi^0} = 2,3 d(\log_{10} \pi^0)$ et d'autre part que $\frac{dT}{T^2} = -d\left(\frac{1}{T}\right)$, (XLI) se met sous la forme :

$$(XLIII) \quad \frac{d(\log_{10} \pi^0)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{1}{2,3 R} \cdot \frac{\Delta H^0_{l \rightarrow v}}{\alpha \pi^0}.$$

b) En ce qui concerne $\log_{10} V_g$, nous avons vu précédemment (p. 45) que cette grandeur est liée à la température par l'équation :

$$(XXXVIII) \quad \log_{10} V_g = A - \frac{\Delta H^0_{v \rightarrow s}}{2,3 RT_c}$$

où $\Delta H^0_{v \rightarrow s}$ est l'enthalpie molaire de dissolution du soluté, pris à l'état de vapeur, dans une quantité infinie de phase fixe.

En dérivant (XXXVIII) par rapport à $\frac{1}{T_c}$, on obtient, en supposant que $\Delta H^0_{v \rightarrow s}$ varie peu avec la température :

$$(XXXVIII \text{ bis}) \quad \frac{d \log_{10} V_g}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H^0_{v \rightarrow s}}{2,3 R}.$$

Finalement la relation (XL bis) peut se mettre sous la forme :

$$(XLIV) \quad \frac{d \log_{10} \gamma^0_{\pi}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{1}{2,3 R} \left[\frac{\Delta H^0_{l \rightarrow v}}{\alpha \pi^0} + \Delta H^0_{v \rightarrow s} \right].$$

Sans formuler aucune hypothèse sur l'allure générale de la fonction $\log_{10} \gamma^0_{\pi} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, nous pouvons remarquer que le terme :

$$\frac{1}{2,3 R} \left[\frac{\Delta H^0_{l \rightarrow v}}{\alpha \pi^0} + \Delta H^0_{v \rightarrow s} \right]$$

représente la pente de la tangente à cette courbe.

Si donc nous disposons des valeurs de γ^0_{π} permettant le tracé de la fonction $\log_{10} \gamma^0_{\pi} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ nous pouvons déterminer graphiquement la valeur de l'enthalpie ΔH donnée par :

$$(XLV) \quad \Delta H = \left[\frac{\Delta H^0_{l \rightarrow v}}{\alpha \pi^0} + \Delta H^0_{v \rightarrow s} \right]$$

dont on verra plus loin la signification physique précise.

Si, pour un intervalle donné de température, la représentation graphique de $\log_{10} \gamma^0_{\pi} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ se traduit par une droite de façon satisfaisante cela signifie que la pente de la courbe est constante en tout point de celle-ci. Il s'ensuit que la relation (XLIV) peut être intégrée, d'où :

$$(XLVI) \quad \log_{10} \gamma^0_{\pi} = E + \frac{\Delta H}{2,3 RT_c}.$$

C'est précisément le cas pour tous nos solutés étalons et toutes nos phases. Nous ne représentons ici que les courbes tracées pour trois d'entre eux : le n-heptane, l'éthylbenzène et le propionate d'éthyle et une seule phase, le d-tartrate de di n-butyle (fig. 13), les courbes respectives du n-butyronitrile, de l'acétate de n-propyle et de la méthyl n-propylcétone se confondant avec celle du propionate d'éthyle.

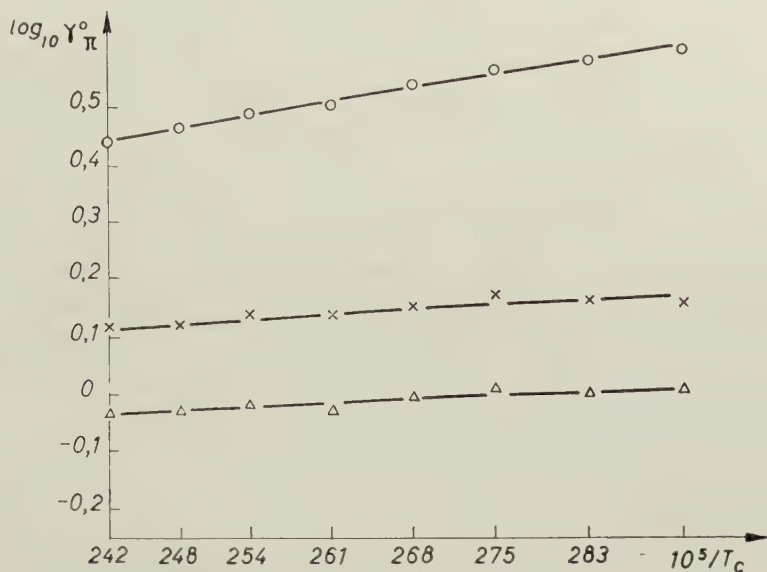


Fig. 13. — Variation du coefficient d'activité à dilution infinie avec la température — $\log_{10} \gamma^{\circ} \pi = f(10^5/T_c)$
(phase stationnaire : d-tartrate de di n-butyle)
○ — n-heptane ; × — éthylbenzène ; △ — propionate d'éthyle.

Application : calcul de l'enthalpie molaire de dissolution du soluté pur, pris à l'état liquide, dans une quantité infinie de solvant, $\Delta H^0_{l \rightarrow s}$.

Nous nous sommes alors proposé de déterminer, pour chaque soluté, l'ordre de grandeur du coefficient $\alpha_{\pi^0} = \alpha_{g_{\pi^0}} - \alpha_{l_{\pi^0}}$.

En combinant l'équation de VAN DER WAALS :

$$\pi^0 = \frac{RT}{U' - b} - \frac{a}{U'^2}$$

et l'équation des gaz parfaits adaptés aux gaz réels :

$$\pi^0 U' = \alpha_{g_{\pi^0}} RT$$

il vient, tous calculs faits :

$$(XLVII) \quad \alpha_{g_{\pi^0}} = \frac{U'}{U' - b} - \frac{a}{U' RT}.$$

En ce qui concerne $\alpha_{l_{\pi^0}}$, la relation de définition $\pi^0 U = \alpha_{l_{\pi^0}} RT$ (voir p. 20) permet de calculer ce coefficient, connaissant la masse spécifique ρ_i du soluté liquide à la température considérée :

$$(XLVIII) \quad \alpha_{l_{\pi^0}} = \pi^0 \frac{M_i}{\rho_i} RT.$$

Un calcul préliminaire montre que l'on peut utiliser la valeur de la masse spécifique du soluté à 20° C rencontrée le plus souvent dans les Tables, sans apporter pour autant une erreur significative sur $\alpha_{l\pi^0}$.

Compte tenu de ce qui précède, il est possible, pour une température choisie, de calculer le coefficient α_{π^0} qui, rappelons-le, a été défini comme la différence $\alpha_{g\pi^0} - \alpha_{l\pi^0}$. A titre d'exemple, dans le tableau 12 figurent les valeurs de ce coefficient α_{π^0} pour quelques étalons de série à la température de 403° K.

Nous allons maintenant préciser la signification physique de l'enthalpie ΔH . Si l'on pouvait admettre $\alpha_{\pi^0} = 1$, ce ne serait pas autre chose que $\Delta H^0_{l \rightarrow s}$, l'enthalpie molaire de dissolution du soluté, pris à l'état liquide, dans une quantité infinie de phase fixe considérée comme solvant. Or, cette approximation sur α_{π^0} ne peut être faite que si la pression de vapeur du soluté reste très faible, c'est-à-dire uniquement si la température de travail de la colonne est inférieure à la température d'ébullition du soluté considéré. Or, ces conditions sont rarement réalisées en chromatographie en phase gazeuse où, pour des raisons pratiques, on est obligé, le plus souvent, d'adopter des conditions opératoires inverses. Le tableau 12 montre en effet que, à 130° C, si le coefficient de correction α_{π^0} est voisin de l'unité pour l'éthylbenzène ($\theta_{\text{Eb}_{760}} = 136^\circ \text{C}$) il n'est plus, pour l'heptane normal ($\theta_{\text{Eb}_{760}} = 98^\circ \text{C}$), que 0,94.

Il n'en reste pas moins que la connaissance de α_{π^0} permet d'aboutir à celle de $\Delta H^0_{l \rightarrow s}$. On a en effet :

$$\Delta H^0_{l \rightarrow s} = \Delta H^0_{l \rightarrow v} + \Delta H^0_{v \rightarrow s}$$

et l'on peut tirer $\Delta H^0_{l \rightarrow v}$ de (XLV) :

$$\Delta H^0_{l \rightarrow v} = \alpha_{\pi^0} (\Delta H - \Delta H^0_{v \rightarrow s}).$$

Il vient :

$$\Delta H^0_{l \rightarrow s} = \alpha_{\pi^0} \Delta H + (1 - \alpha_{\pi^0}) \Delta H^0_{v \rightarrow s}.$$

Compte tenu de ce que $\Delta H^0_{v \rightarrow s}$ est lié au coefficient B de l'équation (V), on a finalement :

$$(XLIX) \quad \Delta H^0_{l \rightarrow s} = \alpha_{\pi^0} \Delta H + 2,3 \text{ RB} (1 - \alpha_{\pi^0}).$$

L'application de cette relation a été faite pour les étalons de série à l'exception de la méthyl n-propylcétone pour laquelle on n'a pas trouvé dans la littérature les valeurs des coefficients a et b de l'équation de VAN DER WAALS. Les résultats qui figurent dans le tableau 12 et qui ont été calculés pour la température $T_c = 403^\circ \text{K}$ appellent les remarques suivantes :

a) la comparaison des valeurs du tableau 12 justifie la réserve formulée précédemment concernant l'assimilation de ΔH avec $\Delta H^0_{l \rightarrow s}$. Les valeurs numériques de ces deux grandeurs présentent des écarts relatifs importants, ce qui provient du fait qu'elles sont elles-mêmes la différence de deux grands nombres. Faire une erreur minime sur l'un de ces termes, en posant $\alpha_{\pi^0} = 1$ comme l'ont fait certains auteurs, entraîne une erreur considérable sur la différence ;

b) par ailleurs, $\Delta H^0_{l \rightarrow s}$ diminue au fur et à mesure que la longueur de la chaîne hydrocarbonée de la molécule de phase fixe augmente et, pour la série homologue des esters tartriques normaux, cette variation est linéaire ;

TABLEAU 12

Calcul de l'enthalpie molaire de dissolution du soluté pur,
pris à l'état liquide, dans une quantité infinie de phase fixe
considérée comme solvant $\Delta H^0_{l \rightarrow s}$

($T_c = 403^\circ \text{K}$) ($\Delta H^0_{l \rightarrow s}$ en kcal/mol)

	α_{π^0}	ΔH	$\Delta H^0_{v \rightarrow s}$ = 2,3 RB	$\Delta H^0_{l \rightarrow s}$
<i>d-tartrate de di n-butyle</i>				
n-heptane	0,94	1,49	6,45	1,01
Propionate d'éthyle	0,95	0,33	8,23	— 0,09
Acétate de n-propyle	0,95	0,50	8,22	0,06
Éthylbenzène	0,98	0,44	8,75	0,25
Butyronitrile	0,96	0,39	8,33	0,04
<i>d-tartrate de di n-amyle</i>				
n-heptane	0,94	1,17	6,78	0,69
Propionate d'éthyle	0,95	0,29	8,28	— 0,14
Acétate de n-propyle	0,95	0,34	8,32	— 0,09
Éthylbenzène	0,98	0,27	8,91	0,09
Butyronitrile	0,96	0,41	8,29	0,06
<i>d-tartrate de di n-hexyle</i>				
n-heptane	0,94	0,77	7,13	0,29
Propionate d'éthyle	0,95	0,21	8,36	— 0,21
Acétate de n-propyle	0,95	0,19	8,44	— 0,24
Éthylbenzène	0,98	0,13	9,04	— 0,06
Butyronitrile	0,96	0,39	8,33	0,04
<i>d-tartrate de di n-heptyle</i>				
n-heptane	0,94	0,60	7,34	0,13
Propionate d'éthyle	0,95	0,15	8,43	— 0,28
Acétate de n-propyle	0,95	0,14	8,40	— 0,19
Éthylbenzène	0,98	— 0,01	9,06	— 0,19
Butyronitrile	0,96	0,34	8,38	— 0,01

c) en outre, le tableau montre que ΔH est tantôt positif, tantôt négatif, soit pour divers solutés sur une même phase, soit encore pour un même soluté sur diverses phases. Il n'y a à cela rien d'étonnant puisque ΔH est la somme algébrique de deux termes de signes opposés ($\Delta H^0_{l \rightarrow v} > 0$ et $\Delta H^0_{v \rightarrow s} < 0$). Ainsi se justifie le phénomène observé par HARDY [10], lequel, par exemple, mentionnait sans l'expliquer une décroissance de γ_π^0 en fonction de T_c sur glycérol pour le tétrachlorure de carbone, alors que, pour ce même soluté, cette grandeur croissait sur silicone et restait pratiquement constante sur phtalate de dinonyle.

4,42 Variation de γ_π^0 en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone des solutés pour une phase et une température données.

Dans une étude générale des interactions soluté-solvant, PIEROTTI et ses collaborateurs [24] définissent un modèle semi-empirique, dans lequel $RT \log_{10} \gamma_\pi^0$, appelée « excès d'énergie libre molaire partielle d'un soluté à dilution infinie » est considérée comme la somme de plusieurs termes représentant les interactions entre chacun des groupements caractéristiques de la molécule de soluté d'une part et de la molécule de solvant d'autre part, sans oublier les interactions entre groupements d'une même molécule. Si on considère une molécule de soluté (R-X) à dilution infinie dans un solvant (R'-Y), R et R' étant des groupes alkyles et X et Y des groupements fonctionnels, les interactions peuvent être schématisées selon la figure 14.

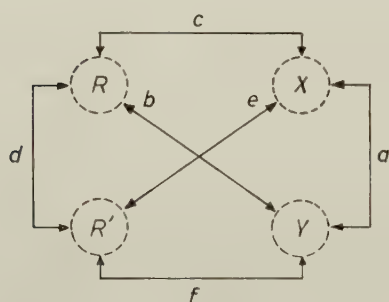


Fig. 14. — Représentation schématique des interactions entre soluté et solvant

Par ce procédé, PIEROTTI et ses collaborateurs décrivent les diverses fonctions constituant $\log_{10} \gamma_\pi^0$, selon :

$$\log_{10} \gamma_\pi^0 = A + \frac{Bz_i}{z_f} + \frac{C}{z_i + C'} + D(z_i - z_f)^2 + \frac{F}{z_f + F'}$$

expression dans laquelle z_i représente le nombre de groupes CH_2 ou CH_3 dans le soluté, z_f le nombre de groupes CH_2 ou CH_3 dans le solvant, A, B, C, C', D, F et F' des coefficients (le coefficient E est sensiblement nul).

Dans le cas d'une série homologue de solutés dans un solvant particulier les termes z_f , F et F' de l'équation ci-dessus sont constants ; de ce fait l'équation se simplifie et les auteurs précités ont pu montrer que pour des valeurs de z_i variant de 5 à 30 la fonction $\log_{10} \gamma_\pi^0 = f(z_i)$ n'est pas linéaire.

On peut comparer ces résultats avec ceux que l'équation (XXV bis) établie par nous au paragraphe précédent permet de prévoir ; là encore, seul π^0 et V_g interviennent, le terme $\frac{273 R}{M_f}$ restant constant.

En ce qui concerne V_g , il est connu que, pour une série homologue de solutés, la fonction $\log_{10} V_g$ est linéaire.

En ce qui concerne π_0 , en revanche et comme on peut le vérifier aisément d'après les données de la littérature, $\log_{10} \pi^0 = f(z_i)$ n'est pas linéaire. La courbure de cette fonction est donc responsable de celle observée dans la représentation $\log_{10} \gamma_\pi^0 = f(z_i)$. A titre d'exemple, on trouvera dans la *figure 15* les courbes obtenues à 403° K sur d-tartrate de di n-butyle pour les diverses séries de solutés retenues dans cette étude.

En conclusion, si l'on avait pu disposer d'une formule explicitant le logarithme de la pression de vapeur des solutés purs, pour une température donnée, en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone de ceux-ci, on aurait pu prévoir l'allure générale des courbes obtenues. Celles-ci confirment les résultats de PIEROTTI, DEER et PORTER

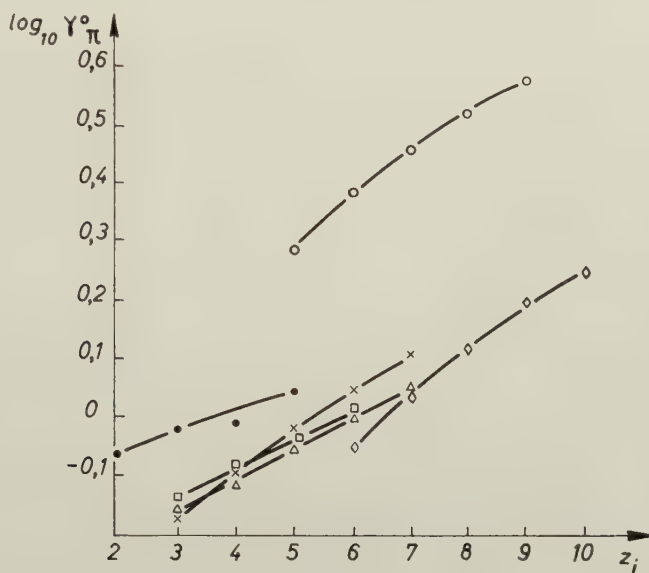


Fig. 15. — Variation du logarithme du coefficient d'activité à dilution infinie γ_π^0 en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone des solutés

phase : d-tartrate de di n-butyle, $T_c = 403^\circ \text{K}$.

- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| ○ — alcanes. | △ — acétates. |
| ◇ — hydrocarbures benzéniques. | × — esters éthyliques. |
| □ — cétones. | ● — nitriles. |

[24], bien qu'il soit juste de remarquer que la théorie des auteurs américains n'est pas applicable sans retouche à notre cas particulier du fait que les esters tartriques constituant les phases fixes sont du type $YY'RY'Y$ et non plus du type $R-Y$.

4.43 Variation γ_π^0 en fonction du nombre z_f d'atomes de carbone des phases fixes pour une température et un soluté donnés.

L'équation de PIEROTTI, rappelée page 60, montre que dans le cas d'un soluté et d'une série homologue de phases fixes, la représentation de $\log_{10} \gamma_\pi^0 = f(z_f)$ ne saurait être, elle non plus, linéaire. Les courbes données par les auteurs le confirment largement. Dans la mesure où, comme il a été dit plus haut, la théorie des auteurs peut

s'appliquer à notre cas particulier, ces résultats se retrouvent dans la discussion de l'équation (XXV ter) :

$$(XXV \text{ ter}) \quad \gamma_{\pi}^0 = \frac{273 R}{\pi^0} \cdot \frac{1}{M_f V_g}$$

dans laquelle le terme $\frac{273 R}{\pi^0}$ devient constant.

Dans une série homologue de phase, s'il est évident que la masse moléculaire (M_f) des termes varie linéairement avec leur nombre d'atomes de carbone, il n'en est déjà plus de même de son logarithme. En outre, il a été établi, page 49, que le volume de rétention spécifique a en fonction de z_f une variation complexe, caractéristique du groupement fonctionnel des solutés. En conséquence, si la non-linéarité de la fonction

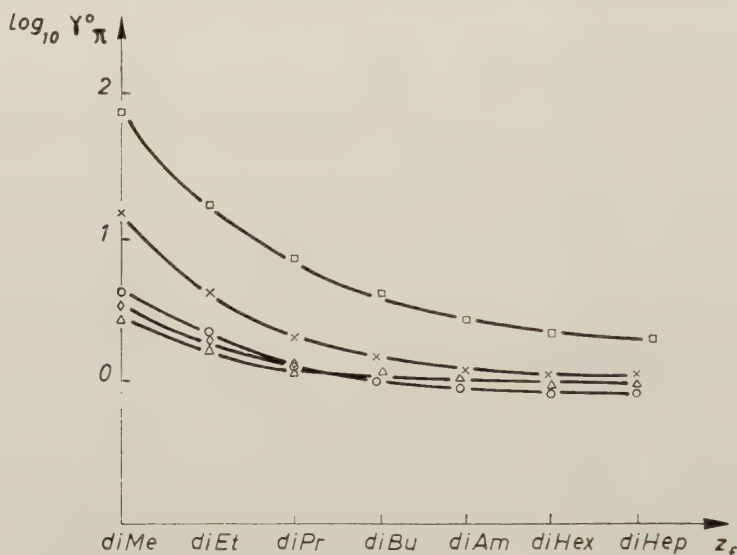


Fig. 16. — Variation du logarithme du coefficient d'activité à dilution infinie γ_{π}^0 en fonction du nombre z_f d'atomes de carbone des phases fixes ($T_c = 403^\circ \text{ K}$).

- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| ○ — n-heptane, | □ — acétate de n-propyle. |
| × — éthylbenzène, | ◇ — méthyl n-propylcétone. |
| ● — propionate d'éthyle. | △ — butyronitrile. |
- (Les courbes du propionate d'éthyle et du n-heptane se trouvent confondues)

$\log_{10} \gamma_{\pi}^0 = f(z_f)$ est prévisible, il n'en est pas de même de son allure générale. Celle-ci est rendue par les courbes de la figure 12 tracées à partir des valeurs de γ_{π}^0 à 343° K , figurant dans le tableau 10. Le fait qu'elles semblent avoir une asymptote horizontale peut s'expliquer par la diminution progressive de l'influence d'un groupement méthylène dans la molécule d'ester lorsque croît la longueur de la chaîne de ladite molécule. Le coefficient d'activité reflétant l'écart à l'idéalité de la solution constituée par la phase fixe et le soluté à partir d'un certain nombre de méthylènes dans la chaîne hydrocarbonée du groupement alcoolique de l'ester, la polarité de la molécule tend vers une limite. On conçoit alors que γ_{π} tende aussi vers une limite.

On remarque que la variation de γ_{π}^0 ou de son logarithme est d'autant plus grande que la molécule du soluté est moins polaire. Là encore, l'écart à l'idéalité des solutions soluté/phases fixes, selon les polarités respectives des deux constituants explique les diverses allures des courbes de la figure 16.

4,5

INDICES DE RÉTENTION I

4,51 Variation de l'indice de rétention en fonction de la température pour une phase et un soluté donnés.

L'équation (XVI), définissant l'indice de rétention par rapport au volume de rétention spécifique, permet d'étudier sa variation en fonction de la température.

Par définition :

$$(XVI) \quad I_i = 100 z + 100 n \frac{\log_{10} V_{g_i} - \log_{10} V_{g_z}}{\log_{10} V_{g_{z+n}} - \log_{10} V_{g_z}}$$

dans la mesure où l'on peut écrire :

$$\log_{10} V_{g_i} = A_i + \frac{B_i}{T},$$

$$\log_{10} V_{g_z} = A_z + \frac{B_z}{T},$$

$$\log_{10} V_{g_{z+n}} = A_{z+n} + \frac{B_{z+n}}{T}.$$

$I = f(T)$ est donné, tous calculs faits, par l'équation (1) :

$$(L) \quad I_i = 100 z + 100 n \cdot \frac{(B_i - B_z) + (A_i - A_z) T}{(B_{z+n} - B_z) + (A_{z+n} - A_z) T}.$$

Cette relation est de la forme :

$$I_i = p + \frac{q + rT}{q' + r'T},$$

ce qui montre que $I = f(T)$ est hyperbolique. Cette conclusion semble en contradiction avec les résultats expérimentaux qui se placent de manière très satisfaisante sur une droite quand T varie. Mais la contradiction n'est qu'apparente. En effet, d'une part on se trouve sur une des branches de l'hyperbole voisine de l'asymptote et, d'autre part, expérimentalement, le domaine de température sur lequel on opère n'est pas assez grand pour que la courbure se manifeste. Ces conclusions sont illustrées par les courbes de la *figure 17* où nous avons porté les indices de rétention obtenus sur d-tartrate de di n-butyle pour les étalons de série par application de la formule (L).

La linéarité de la fonction $I = f(T)$ permet en outre de calculer la grandeur $\frac{10 \Delta I}{\Delta \theta}$,

(1) C'est cette relation qui a été utilisée pour calculer les indices de rétention figurant dans les tableaux 6, 7, 8, 9, 10.

variation de l'indice de rétention pour un écart de température de 10°C, ce qui offre la possibilité de déterminer cet indice pour une température quelconque après l'avoir déterminé pour une température donnée.

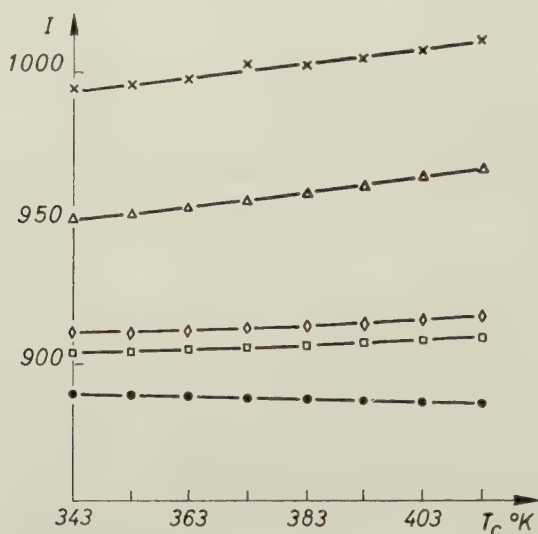


Fig. 17. — Variation de l'indice de rétention des étalons de série en fonction de la température (phase stationnaire : d-tartrate de di n-butyle)

- × — éthylbenzène.
- — propionate d'éthyle.
- ◊ — acétate de n-propyle.
- ◻ — méthyl n-propylcétone.
- — butyronitrile.

4,52 Variation de l'indice de rétention en fonction du nombre z_i d'atomes de carbone des solutés, pour une phase fixe et une température données.

Il résulte de la définition même des indices de rétention et du parallélisme satisfaisant des droites représentatives de séries homologues distinctes dans un graphique $\log_{10} V_g = f(z_i)$, que l'indice de rétention croît d'environ 100 unités lorsqu'on passe d'un terme au suivant.

Cette proposition est valable quelle que soit la polarité de la phase et la température, mais il ne faut y attacher qu'un intérêt relatif, seul l'ordre de grandeur de la variation étant à retenir. Les tableaux 6 à 9 montrent qu'il existe un écart effectif de 80 à 100 unités entre un soluté et son homologue.

4,53 Variation de l'indice de rétention en fonction du nombre z_f d'atomes de carbone de la phase fixe, pour une température et un soluté donnés.

Pour les quatre phases utilisées, les indices de rétention des étalons de série diminuent lorsque le nombre z_f d'atomes de carbone de celles-ci augmente ou, ce qui revient au même, lorsque leur polarité décroît (fig. 14). Cette observation est

en parfait accord avec les règles établies par Kováts et que l'on peut résumer comme suit :

— l'indice de rétention des substances apolaires est indépendant de la polarité de la phase. Sur les courbes on remarque en effet que l'éthylbenzène, dont la molécule est sans aucun doute moins polaire que celles des autres substances étudiées (à l'exception de l'heptane bien entendu), a un indice de rétention qui varie peu ;

— l'indice de rétention est d'autant plus élevé pour une substance polaire que la phase est elle-même plus polaire, ce qui est particulièrement visible sur les courbes de la *figure 18*, à l'exemple du butyronitrile.

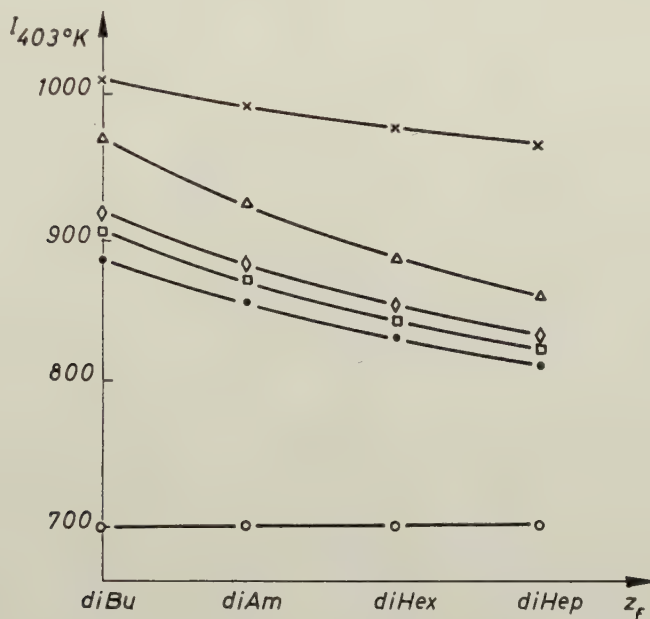


Fig. 18. — Variation de l'indice de rétention en fonction du nombre z_f d'atomes de carbone de la phase stationnaire ($T_c = 403^\circ \text{K}$).

- — heptane.
- × — éthylbenzène.
- — propionate d'éthyle.
- ◻ — acétate de n-propyle.
- ◊ — méthyl n-propylcétone.
- △ — butyronitrile.

4,54 Relation entre l'indice de rétention et les points d'ébullition des solutés.

Une autre propriété intéressante des indices de rétention est leur variation en fonction du point d'ébullition des solutés. Le tracé de la fonction $\theta_{\text{Eb}} = f(I)$ conduit pour chaque série et chaque phase fixe à une courbe qui se déduit en gros de celle des alcanes normaux par simple translation dans une direction parallèle à l'axe des indices.

a) POUR UNE PHASE DONNÉE.

En principe, comme le remarque HUGUET [11], pour une phase donnée la distance horizontale séparant la courbe des paraffines normales de celle d'une série particulière de solutés est d'autant plus grande que la polarité de ceux-ci est plus élevée. A titre d'exemple, et pour la plus polaire de nos phases, le d-tartrate de di n-butyle, la *figure 19* rend compte de la variation $\theta_{Eb} = f(I)$ pour diverses séries de solutés.

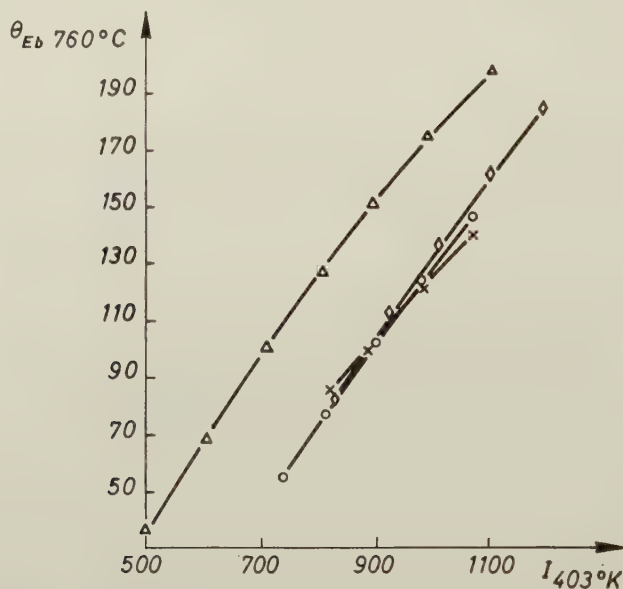


Fig. 19. — Relation entre les indices de rétention et les points d'ébullition ($\theta_{Eb_{760}}$) des solutés

(phase stationnaire : d-tartrate de di n-butyle, $T_c = 403^\circ K$).

- — acétates.
- ◇ — hydrocarbures aromatiques.
- × — nitriles.
- △ — alcanes.

(Les courbes des cétones et des esters éthyliques sont très voisines de celles des acétates)

b) POUR DIVERSES PHASES STATIONNAIRES.

Considérons maintenant une série homologue de solutés et portons sur un même graphique les fonctions $\theta_{Eb} = f(I)$ pour diverses phases, à une température donnée. On obtient un faisceau de courbes parallèles et l'on constate que plus la polarité de la phase augmente, plus la courbe est décalée vers la droite par rapport à celle des alcanes normaux. En vue d'illustrer ce phénomène, la *figure 20* donne les courbes obtenues pour la série des esters éthyliques (du formiate d'éthyle au valérate d'éthyle inclus). Un faisceau de courbes analogue à celui-ci serait obtenu pour chacune des autres séries de solutés, à l'exception des alcanes normaux par définition.

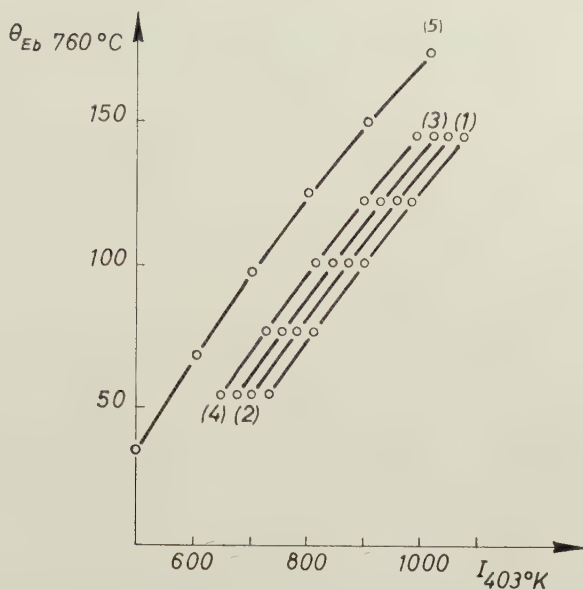


Fig. 20. — Relation entre les indices de rétention et les points d'ébullition ($\theta_{Eb, 760}$) des solutés

Cas des esters éthyliques ($T_c = 403^\circ K$)

- (1) d-tartrate de di n-butyle.
- (2) d-tartrate de di n-amyle.
- (3) d-tartrate de di n-hexyle.
- (4) d-tartrate de di n-heptyle.
- (5) alcanes normaux.

4,6

POLARITÉ DES PHASES STATIONNAIRES

Nous avons vu maintes fois, au cours de cet exposé, l'importance que revêtait cette notion dans la prévision des interactions entre solutés et liquides stationnaires. En outre, à l'heure actuelle, la recherche de phases de plus en plus polaires apparaît comme un souci majeur de bien des spécialistes de la chromatographie en phase gazeuse.

En ce qui concerne les solutés, la notion de polarité a pu être précisée et chiffrée, surtout après les travaux de Kováts.

Quant aux phases stationnaires, le décalage de la courbe $\theta_{Eb} = f(I)$ d'une série homologue de solutés, par rapport à celle des alcanes, mentionné au paragraphe précédent, peut fournir une idée de la polarité de la phase stationnaire étudiée. Le peu de succès obtenu par cette proposition semble refléter les difficultés rencontrées en vue de chiffrer, par cette voie, la notion de polarité.

Un premier pas dans ce sens a été effectué par ROHRSCHEIDER [26]. Cet auteur remarque tout d'abord que le rapport des volumes de rétention (ou mieux le logarithme de ce rapport) de deux solutés dont l'un, le butadiène, est polarisable, et l'autre, le butane, n'est pas polaire, croît avec la nature polaire de la phase fixe. Il pose alors en principe que la polarité d'une phase donnée pourra être chiffrée dans une échelle allant de 0 pour une phase apolaire de référence, le squalane, à 100 pour

une phase très polaire de référence, le $\beta\beta'$ oxydipropionitrile, par une règle simple de proportionnalité. On pose que la polarité P est définie par :

$$(LI) \quad P = m + n \log_{10} \left(\frac{V_{\beta}^{\text{butadiène}}}{V_{\beta}^{\text{butane}}} \right).$$

Les valeurs numériques des constantes m et n résultent alors des mesures du $\log_{10} \left(\frac{V_{\beta}^{\text{butadiène}}}{V_{\beta}^{\text{butane}}} \right)$ effectuées sur chacune des deux phases de référence.

Le système de ROHRSCHEIDER n'est pas exempt de quelques critiques :

— le choix du butadiène et du butane comme solutés de référence n'est pas heureux en ce sens que rares sont les utilisateurs de la chromatographie en phase gazeuse désireux de repérer les polarités des phases qu'ils emploient qui disposent de ces corps à l'état pur. Il fut proposé de substituer au couple butadiène/butane le couple benzène/hexane dont les composants sont plus aisément accessibles ;

— les solutés de référence choisis par ROHRSCHEIDER ne peuvent être chromatographiés qu'à basses températures, car, à des températures élevées, ils sortiront très près du pic de l'air, enlevant ainsi toute précision à la mesure. Cette objection reste valable pour le couple benzène/hexane ;

— le principe même de la méthode limite la température de mesure à 80° C, température au-delà de laquelle le $\beta\beta'$ oxydipropionitrile ne peut plus être employé. Or, la polarité variant avec la température, il peut être utile de déterminer cette grandeur au-delà de 80° C.

Récemment CHOVIN et LEBBE [7], cherchant à améliorer le principe du repérage des polarités des phases fixes, ont proposé un système général qui élimine les objections faites au système de ROHRSCHEIDER.

En ce qui concerne les solutés de référence, ces auteurs suggèrent d'utiliser les termes successifs d'une série homologue pour laquelle l'expression :

$$\log_{10} \left(\frac{V_{g_{z_i} + 1}}{V_{g_{z_i}}} \right)$$

est, pour une température et une phase données, indépendante du nombre z_i d'atomes de carbone du soluté i . La série homologue proposée est celle des paraffines normales que tout laboratoire peut aisément se procurer.

On pourra, selon la température et la phase étudiée, choisir les termes de la série de manière que les mesures conservent une précision suffisante.

La polarité peut alors s'exprimer sous une forme absolument identique à celle établie précédemment :

$$(LII) \quad P = m + n \log_{10} \left(\frac{V_{g_{z_i} + 1}}{V_{g_{z_i}}} \right)$$

où m et n dépendent là aussi de mesures effectuées sur les phases de référence.

Les deux premières difficultés présentées par le système de ROHRSCHEIDER se trouvent ainsi éliminées. En outre, l'objection formulée au sujet de la température limite d'emploi de la phase peut à son tour être tournée comme suit :

— si l'on explicite $\log_{10} V_{g_{z+1}}$ et $\log_{10} V_{g_z}$ en fonction de l'inverse de la température absolue et que l'on porte ces valeurs dans l'équation (LII) tous calculs faits P peut être mis sous la forme :

$$(LIII) \quad P = m + n \left(\frac{a + b}{T} \right)$$

avec :

$$a = A_{z+1} - A_z \quad \text{et} \quad b = B_{z+1} - B_z ;$$

— si l'on applique cette relation à deux phases de référence l'une apolaire pour laquelle on pose $P = 0$, et l'autre polaire (1) avec $P = 1$, il vient :

$$0 = m + n \left(\frac{a_0 + b_0}{T} \right),$$

$$1 = m + n \left(\frac{a_1 + b_1}{T} \right),$$

d'où l'on peut tirer m et n :

$$m = \frac{\left(\frac{a_1 + b_1}{T} \right)}{\left[\frac{(a_1 - a_0) + (b_1 - b_0)}{T} \right]},$$

$$n = \frac{1}{\left[\frac{(a_1 - a_0) + (b_1 - b_0)}{T} \right]}.$$

L'équation de la polarité devient donc :

$$(LIV) \quad P = \frac{(a_0 - a) T + (b_0 - b)}{(a_0 - a_1) T + (b_0 - b_1)}.$$

Ainsi rien n'empêche d'appliquer cette relation à une température supérieure aux températures limites d'emploi des phases de référence, pourvu que les coefficients a_0 , b_0 , a_1 et b_1 aient été déterminés dans un domaine de température valable où lesdites phases sont encore utilisables. Il est alors judicieux de conserver comme phases de référence celles choisies par ROHRSCHEIDER à savoir le squalane ($P = 0$) et le $\beta\beta'$ oxydipropionitrile ($P = 1$). Le résultat des déterminations précises de a_0 , a_1 , b_0 et b_1 est donné dans la publication de CHOVIN et LEBBE ; ce sont ces valeurs que nous avons utilisées pour la détermination de la polarité des phases que nous décrivons (tabl. 13), conjointement avec les valeurs a et b calculées à l'aide de nos propres déterminations.

(1) Notons que les auteurs du système choisissent une échelle de polarité de 0 à 1 pour éliminer le facteur 100 introduit par ROHRSCHEIDER et jugé inutile.

TABLEAU 13

Phases stationnaires d-tartrates	<i>a</i>	<i>b</i>	Températures en °K							
			343	353	363	373	383	393	403	413
			Polarités							
di n-butyle . . .	0,2765	212,95	0,35	0,34	0,32	0,31	0,29	0,28	0,26	0,25
di n-amyle	— 0,2694	211,9	0,31	0,30	0,28	0,26	0,25	0,23	0,22	0,20
di n-hexyle . . .	0,2725	215,5	0,25	0,23	0,22	0,20	0,19	0,17	0,16	0,14
di n-heptyle . .	— 0,2855	221,0	0,22	0,21	0,20	0,19	0,17	0,16	0,15	0,14

La relation (LIV) établie précédemment montre que *P* varie hyperboliquement avec la température, mais là encore, dans un domaine restreint de celle-ci, la courbe est assez tendue pour être assimilable à une droite.

Comme on pouvait le prévoir, la polarité diminue lorsque la chaîne hydrocarbonée de la molécule de phase fixe augmente. De toute manière, dans ce système, les tartrates neutres utilisés ici se révèlent donc des phases de polarité très moyenne.

CONCLUSION

Si jusqu'alors le comportement chromatographique des séries de solutés les plus divers a fait l'objet de nombreuses publications, aucun travail systématique et expérimental n'a été, à ce jour, tenté pour l'étude de l'influence de l'homologie des phases fixes sur la variation des grandeurs thermodynamiques et chromatographiques.

Nous montrons que pour une série homologue de phases fixes la variation de ces différentes grandeurs n'est pas simple. Ceci se justifie par le fait que les actions qui, dans une colonne chromatographique, gouvernent le passage d'une molécule de soluté de la phase fixe à la phase mobile et vice versa sont multiples. Ainsi, aux phénomènes de solubilité qui régissent en première approximation les séparations chromatographiques, viennent s'ajouter les influences des polarités respectives des molécules en présence, et éventuellement les phénomènes d'adsorption à la surface du support et même à celle du film de la phase stationnaire.

Nous avons pu confirmer l'allure de la variation de certaines grandeurs (V_g , K_s , V_{mol}) lorsque croît la température où le nombre d'atomes de carbone des solutés. Pour plus de vingt-cinq de ceux-ci et quatre phases fixes les coefficients de l'équation $\log_{10} V_g = \frac{A+B}{T}$ ont pu être calculés, ce qui constitue une contribution à l'effort universel en vue d'établir un catalogue de volumes de rétention spécifiques [9]. De plus se trouve ainsi offerte la possibilité de calculer les enthalpies de dissolution du soluté pris à l'état de vapeur dans une quantité infinie de phase fixe $\Delta H_{v \rightarrow s}^0$.

L'expression qui lie le logarithme du coefficient d'activité à dilution infinie à la température est établie théoriquement. Il est montré expérimentalement que pour un domaine restreint de températures, la fonction $\log_{10} \gamma_{\pi}^0 = f\left(\frac{1}{T}\right)$ peut être considérée comme linéaire. La pente de la courbe permet de calculer l'enthalpie molaire de dissolution d'un soluté, pris à l'état liquide, dans une quantité infinie de phase fixe, $\Delta H_{l \rightarrow s}^0$. Mais la discussion montre qu'il est nécessaire de prendre en considération des termes correctifs tenant au fait que les vapeurs saturantes des solutés n'obéissent pas rigoureusement à la loi des gaz parfaits. A titre d'exemple, l'enthalpie molaire $\Delta H_{l \rightarrow s}^0$ a été calculée pour quelques solutés pris comme étalons de série.

Nous montrons théoriquement que la fonction $I = f(T)$ des indices de rétention est hyperbolique, mais que, expérimentalement, sa courbure est assez faible pour que, dans un domaine restreint de température, elle puisse être assimilée à une droite.

Outre les considérations théoriques et thermodynamiques ainsi développées, il ressort de ce travail que les esters tartriques trouvent leur place dans les domaines d'application des phases moyennement polaires. De plus, la présence dans la molécule de deux groupements hydroxyles libres permet de prévoir, avec certains solutés, la création de liaisons hydrogène, augmentant de ce fait les temps de rétention et apportant ainsi une solution à certains problèmes analytiques particuliers.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] E. R. ADLARD. — *Vapour phase chromatography*, p. 98, Butterworths Scientific Publications, London, 1957.
 - [2] D. AMBROSE, A. I. M. KEULEMANS et J. H. PURNELLE. — *Analytical Chemistry*, 1958, 30, 1582.
 - [3] P. C. AUSTIN. — *Journal of the Chemical Society*, London, 1928, 1825-1831.
 - [4] S. BRUNAUER, Ph. EMMETT et E. TELLER. — *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60, 309.
 - [5] J. BUZON, P. CHOVIN, L. FANICA, R. FERRAND, G. GUIOCHON, M. HUGUET, J. LEBBE, J. SERPINET, J. TRANCHANT. — *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1959, 1137.
 - [6] P. CHOVIN et J. LEBBE. — *Comptes rendus hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*, Paris, 1958, 24, 596-599.
 - [7] P. CHOVIN et J. LEBBE. — *Communication aux Journées internationales d'Etude des méthodes de séparation immédiate et de chromatographie*, juin 1961, Paris.
 - [8] R. R. DREISBACH. — *Pressure, volume, temperature relationships of organic compounds*, Handbook Publishers Inc., Sandusky, Ohio, 1952.
 - [9] *Gas chromatography Abstracts*, 1961, n° 1, 72.
 - [10] C. J. HARDY. — *Journal of Chromatography*, 1959, 2, 490.
 - [11] M. HUGUET. — *Communication aux Journées internationales d'Etude des méthodes de séparation immédiate et de chromatographie*, juin 1961, Paris.
 - [12] A. T. JAMES et J. P. MARTIN. — *Biochemical Journal*, 1952, 50, 679.
 - [13] A. T. JAMES et J. P. MARTIN. — *Analyst*, 1952, 77, 915.
 - [14] A. I. M. KEULEMANS et A. KWANTES. — *Quatrième Congrès Mondial du Pétrole*, Rome, 1955.
 - [15] E. KOVÁTS. — *Helvetica Chimica Acta* 1958, 41, 1915 ; 1959, 42, 2519, 2709.
 - [16] A. KWANTES et G. W. A. RIJNDERS. — *Gas chromatography*, 1958, p. 125, Butterworths Scientific Publications, London.
 - [17] A. B. LITTLEWOOD, C. G. S. PHILIPS et D. T. PRICE. — *Journal of the Chemical Society*, London, 1955, 1480.
 - [18] R. L. MARTIN. — *Analytical Chemistry*, 1961, 33, 347.
 - [19] A. J. P. MARTIN et R. L. M. SYNGE. — *Biochemical Journal*, 1941, 35, 1358.
 - [20] J. B. MAXWELL. — *Data book on hydrocarbons*, von Nostrand, New York, 1950.
 - [21] F. M. NELSEN et F. T. EGGERTSEN. — *Analytical Chemistry*, 1958, 30, 1387.
 - [22] *Organic Syntheses*, 25, 11.
 - [23] T. S. PATTERSON. — *Journal of the Chemical Society*, London, 1901, 96, 167, 477.
 - [24] G. J. PIEROTTI, Ch. DEAL, E. L. DERR et P. E. PORTER. — *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 78, 2989.
 - [25] P. E. PORTER, Ch. DEAL et F. H. STROSS. — *Journal of the American Chemical Society*, 1957, 78, 2999.
 - [26] L. ROHRSCHEIDER. — *Zeitschrift für analytische Chemie*, 1959, 170, 256.
 - [27] C. ROUIT, D. AMBROSE, A. I. JAMES, A. I. M. KEULEMANS, E. KOVÁTS, H. RÖCK, et F. H. STROSS. — *Gas chromatography*, 1960, p. 423, Butterworths Scientific Publications, London.
 - [28] D. A. SHIRLEY. — *Preparation of Organic intermediates*, p. 298.
 - [29] G. W. THOMSON. — *Chemical Reviews*, 1946, 38, 1.
 - [30] H. WUYTS et R. BAILLEUX. — *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, 1920, 29, 55.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

LES HYDRURES DE BORE

Vu et approuvé :

Paris, le 4 mai 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

Jean ROCHE.



23821 - Imprimerie du S.D.I.T., 4, avenue de la Porte-d'Issy, Paris-XV^e
En collaboration avec l'Imprimerie FABRE (Paris)



IMPRIMERIE